

Determinação e estabelecimento de modelos de previsão de propriedades de fragrâncias químicas: ferramentas para a avaliação de risco ambiental

Carlos Alexandre Oliveira da Silva

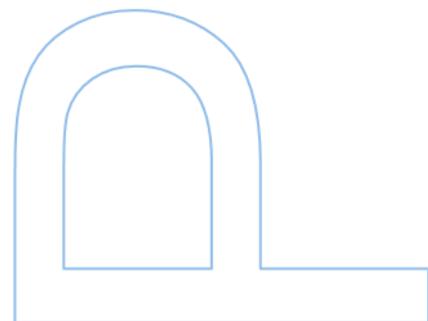
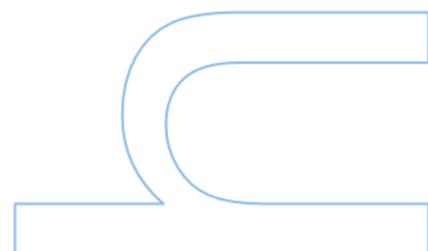
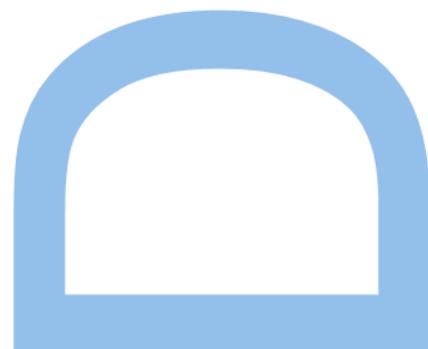
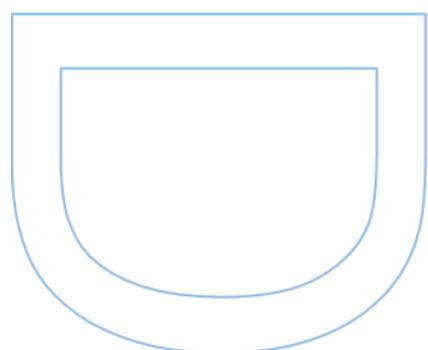
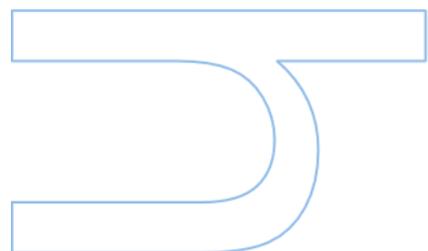
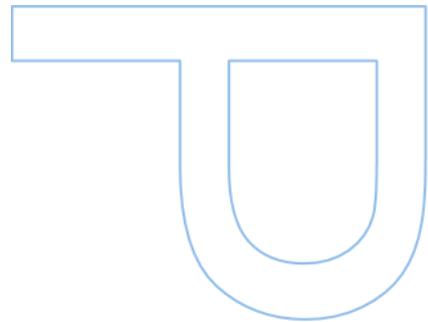
Doutoramento em Química
Departamento de Química e Bioquímica
2023

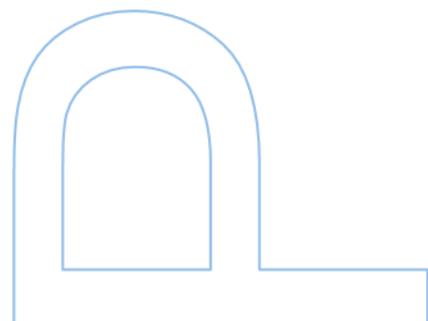
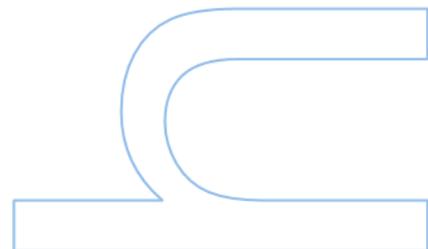
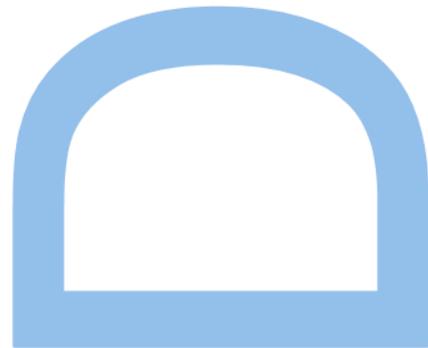
Orientador

Vera Lúcia de Sousa Freitas, Doutorada de Nível Inicial, FCUP

Coorientador

Maria das Dores Melo da Cruz Ribeiro da Silva, Professora Associada, FCUP

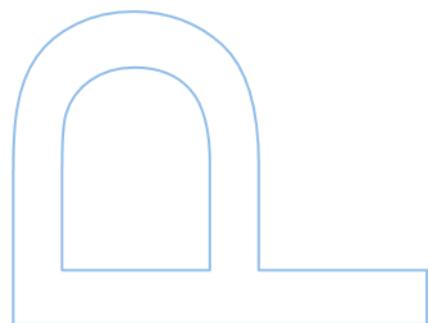
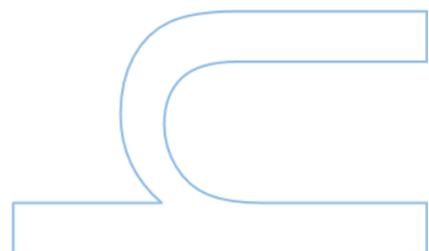
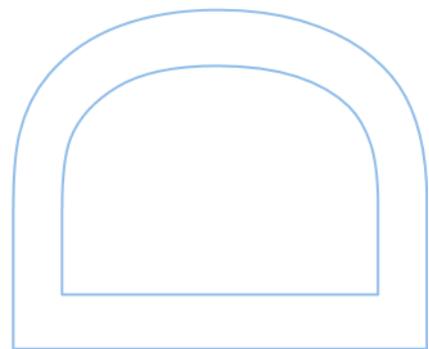




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

A/O Orientadora(o),

Porto, ____/____/____



“Try not to become a man of success, but rather try to become a man of value.”

Albert Einstein, em LIFE magazine, 2 de maio de 1955

À família e amigos

Declaração de Honra

Eu, Carlos Alexandre Oliveira da Silva, inscrito no Programa Doutoral em Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto declaro, nos termos do disposto na alínea a) do artigo 14.º do Código Ético de Conduta Académica da U. Porto, que o conteúdo da presente tese reflete as perspetivas, o trabalho de investigação e as minhas interpretações no momento da sua entrega.

Ao entregar esta tese, declaro, ainda, que a mesma é resultado do meu próprio trabalho de investigação e contém contributos que não foram utilizados previamente noutros trabalhos apresentados a esta ou outra instituição.

Mais declaro que todas as referências a outros autores respeitam escrupulosamente as regras da atribuição, encontrando-se devidamente citadas no corpo do texto e identificadas na secção de referências bibliográficas. Não são divulgados na presente tese quaisquer conteúdos cuja reprodução esteja vedada por direitos de autor.

Tenho consciência de que a prática de plágio e auto-plágio constitui um ilícito académico.

Carlos Alexandre Oliveira da Silva

[Porto, 19 de janeiro de 2023]

Agradecimentos

À Professora Maria das Dores Melo da Cruz Ribeiro da Silva e a Vera Lúcia de Sousa Freitas, co-orientadora e orientadora desta dissertação, pela oportunidade de desenvolver este projeto, mas também pela orientação, auxílio, incentivo, carinho e amizade.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pela atribuição da bolsa de Doutoramento SFRH/BD/137672/2018 e apoio financeiro que permitiu divulgar o trabalho realizado.

À Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e ao Centro de Investigação em Química (CIQUP) pelas condições disponibilizadas para a execução deste trabalho.

À Doutora Ana Paula Carvalho, ao Sr. Carlos Torres e ao Professor Luís Santos, pela disponibilidade na resolução de problemas técnicos.

A todos os restantes membros da comunidade de Química-Física, em especial à Ana Luísa Ribeiro da Silva, à Ana Rita Rocha Pinheiro de Almeida Figueira e à Ana Catarina Magano Oliveira Lima pela alegria, disponibilidade em ajudar, discussão de ideias, incentivo, companheirismo e amizade.

À família pelo afeto e apoio.

Muito Obrigado.

Resumo

O objetivo desta dissertação de doutoramento centra-se na determinação e estabelecimento de modelos de previsão de propriedades termodinâmicas de fragrâncias químicas. Foram desenvolvidos estudos experimentais e computacionais de derivados de duas classes-chave em fragrâncias, os antranilatos e os cinamatos. No trabalho experimental foram determinadas as energias mássicas de combustão padrão, dos compostos propostos para estudo, por calorimetria de combustão em bomba estática, permitindo derivar as entalpias molares de formação padrão, na fase condensada, de cada um deles. As entalpias molares de transição de fase foram determinadas recorrendo à microcalorimetria Calvet, ao método de efusão de Knudsen e à calorimetria diferencial de varrimento. A combinação das entalpias molares de formação padrão, na fase condensada, e as entalpias molares de transição de fase, permitiram conhecer as entalpias molares de formação, na fase gasosa. Esta propriedade foi ainda estimada através de cálculos computacionais, pelo método G3(MP2)//B3LYP.

A disponibilidade destes dados permitiu o seu uso como suporte no desenvolvimento de modelos fiáveis de previsão de propriedades idênticas em compostos homólogos.

Palavras-chave: Derivados do antranilato; derivados do cinamato; entalpias de formação; entropias de sublimação; entalpias de transição de fase; energia de Gibbs de sublimação, pressões de vapor; termodinâmica; termoquímica.

Abstract

The aim of this doctoral dissertation focuses on the experience and establishment of prediction models of thermodynamic properties of chemical products. Experimental and computational studies were performed for two key fragrance classes of compounds: the anthranilate and cinnamate derivatives. Concerning the experimental work, the standard massic combustion energies were determined by a static bomb combustion calorimetry, which allowed to obtain the standard molar enthalpy of formation, in the condensed phase, for the studied compounds. Standard molar enthalpies of phase transition were determined using Calvet microcalorimetry, Knudsen effusion method and differential scanning calorimetry. The combination of the standard molar enthalpies of formation, in the condensed phase, and the standard molar enthalpies of phase transition, allowed to know the standard molar enthalpies of formation, in the gaseous phase. This property was also estimated through computational calculations, using the G3(MP2)//B3LYP method.

These data allowed to develop reliable prediction models for homologous properties.

Keywords: Anthranilate derivatives; cinnamate derivatives; enthalpies of formation; enthalpies of vaporization; entropies of sublimation; Gibbs energy of sublimation; phase transition enthalpies; vapor pressures, thermochemistry, thermodynamics.

Índice

Lista de Tabelas	viii
Lista de Figuras	xxi
Lista de Símbolos	xxviii
1 Introdução.....	1
1.1 Âmbito do trabalho.....	1
1.2 Fragrâncias no mundo: uma perspetiva histórica.....	1
1.3 Efeito das fragrâncias no ser humano e ambiente	3
1.4 Evolução da regulamentação de substâncias químicas e de ferramentas de previsão ambiental usadas.....	4
1.5 Compostos estudados	7
1.6 Revisão de literatura.....	12
1.6.1 Derivados do benzeno.....	13
1.6.2 Derivados do ciclohexano.....	43
1.6.3 Derivados do ciclopentano.....	52
1.6.4 Compostos policíclicos	55
1.6.5 Compostos lineares	61
2 Métodos e equipamentos.....	78
2.1 Calorimetria: generalidades	78
2.1.1 Calorimetria de combustão em bomba estática	81
2.1.2 Microcalorímetro Calvet.....	94
2.1.3 Calorimetria diferencial de varrimento.....	103
2.2 Metodologia de efusão	107
2.2.1 Método de efusão de Knudsen: fundamentos.....	107
2.2.2 Equipamento e “tratamento de resultados”	114
2.3 Caracterização, purificação e controlo de pureza dos compostos.....	123
3 Termoquímica computacional.....	129
3.1 Métodos computacionais	129

3.2	Método G3(MP2)//B3LYP	131
3.3	Procedimento	132
3.4	Tratamento de resultados	133
3.5	Análise conformacional.....	134
4	Resultados.....	136
4.1	Considerações gerais	136
4.1.1	Calorimetria de combustão	136
4.1.2	Microcalorimetria Calvet	140
4.1.3	Método de efusão de Knudsen	143
4.1.4	Calorimetria diferencial de varrimento.....	145
4.2	Antranilatos.....	146
4.3	Cinamatos	175
5	Discussão de resultados.....	197
5.1	Entalpias de sublimação.....	197
5.2	Entalpias de vaporização.....	198
5.3	Previsão de entalpias de vaporização.....	204
5.4	Avaliação do efeito energético de substituintes	208
5.4.1	Derivados do antranilato	209
5.4.2	Derivados do cinamato	211
5.5	Análise comparativa de valores da entalpia de formação em fase gasosa dos compostos estudados com estruturas afins.....	213
5.6	Comparação dos valores das entalpias de formação, em fase gasosa, obtidos por via experimental e por via computacional.....	220
5.7	Previsão da entalpia de formação em fase gasosa de compostos não estudados experimentalmente	223
5.8	Previsão da entalpia de formação, em fase gasosa, e da entalpia de vaporização para derivados do hidrocinamato	230
5.9	Energias de Gibbs de formação padrão.....	234
6	Conclusão.....	241
A	Apêndice.....	242

A.1	Correções de Washburn	242
A.2	Constantes de calibração do microcalorímetro Calvet	267
A.3	Capacidades caloríficas no estado gasoso	278
A.4	Entalpias calculadas pelo método G3(MP2)//B3LYP	283
A.4.1	Entalpias absolutas calculadas pelo método G3(MP2)B3LYP, em Hartrees, e entalpias de formação em fase gasosa, a 298,15 K, para os compostos estudados e para as espécies utilizadas nas reações de trabalho.	283
A.4.2	Reações de trabalho consideradas para os compostos estudados apenas via computacional	289
A.4.3	Análise conformacional dos compostos estudados	297
	Referências Bibliográficas	382

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Lista de compostos experimentalmente estudados e respetivos fragmentos R_n , tendo em conta a figura 1.1.	8
Tabela 1.2 – Algumas propriedades e características dos derivados do antranilato estudados.	9
Tabela 1.3 – Algumas características e propriedades dos derivados do cinamato estudados.	10
Tabela 1.4 – Temperaturas e entalpias de transição de fase do eugenol ¹⁰⁴	16
Tabela 1.5 – Valores de entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa, obtidos através dos métodos B3LYP e G3 ¹¹⁴	19
Tabela 1.6 – Valores de entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa, obtidos através dos métodos B3LYP e G3 ¹⁰²	22
Tabela 1.7 – Valores termodinâmicos reportados na literatura, a $T = 298,15$ K, para compostos derivados do benzeno.	29
Tabela 1.8 – Temperaturas e entalpias de transição de fase da (+)-carvona ¹⁰⁴	45
Tabela 1.9 – Valores termodinâmicos reportados na literatura a $T = 298,15$ K para compostos derivados do ciclohexano.	49
Tabela 1.10 – Valores termodinâmicos reportados na literatura, a $T = 298,15$ K, para compostos derivados do ciclopentano.	54
Tabela 1.11 – Valores termodinâmicos reportados na literatura, a $T = 298,15$ K, para derivados policíclicos.	59
Tabela 1.12 – Valores termodinâmicos reportados na literatura, a $T = 298,15$ K, para compostos lineares.	70
Tabela 2.1 – Características e distribuição das células de efusão.	116
Tabela 2.2 – Informações relativas ao grau de pureza e ao método de purificação dos compostos estudados.	124
Tabela 2.3 – Resultados obtidos na titulação coulométrica de Karl-Fischer.	128
Tabela 4.1 – Intervalo de tabelas de resultados associados a um determinado composto.	146
Tabela 4.2 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para antranilato de metilo.	148
Tabela 4.3 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de antranilato de metilo.	149
Tabela 4.4 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.	150

Tabela 4.5 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para antranilato de etilo.	151
Tabela 4.6 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de antranilato de etilo.	152
Tabela 4.7 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de etilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	153
Tabela 4.8 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para antranilato de butilo.	155
Tabela 4.9 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de antranilato de butilo.	156
Tabela 4.10 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de butilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	156
Tabela 4.11 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para antranilato de benzilo.	157
Tabela 4.12 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de sublimação de antranilato de benzilo.....	158
Tabela 4.13 – Valores experimentais obtidos por DSC para a temperatura de fusão e a entalpia de fusão molar padrão à temperatura média para o antranilato de benzilo..	158
Tabela 4.14 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de benzilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	159
Tabela 4.15 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para 3-metilantranilato de metilo.....	160
Tabela 4.16 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de 3-metilantranilato de metilo.	161
Tabela 4.17 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o 3-metilantranilato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	162
Tabela 4.18 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para 5-metilantranilato de metilo.....	163
Tabela 4.19 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de sublimação de 5-metilantranilato de metilo.	164
Tabela 4.20 – Resultados obtidos para o método de efusão de knudsen para o 5-metilantranilato de metilo usando diferentes tamanhos de orifícios.....	164

Tabela 4.21 – Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron para o 5-metilantranilato de metilo e valores para a entalpia e entropia de sublimação média calculadas para uma temperatura média de 301,07 K..... 165

Tabela 4.22 – Entalpia, entropia e energia de Gibbs de sublimação padrão molar e pressão de vapor à temperatura de 298,15 K para o 5-metilantranilato de metilo..... 165

Tabela 4.23 – Valores experimentais obtidos por DSC para a temperatura de fusão e a entalpia de fusão molar padrão à temperatura média para o 5-metilantranilato de metilo. 165

Tabela 4.24 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o 5-metilantranilato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K..... 166

Tabela 4.25 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para 5-hidroxiantranilato de metilo..... 167

Tabela 4.26 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de sublimação de 5-hidroxiantranilato de metilo. 168

Tabela 4.27 – Resultados obtidos para o método de efusão de knudsen para o 5-hidroxiantranilato de metilo usando diferentes tamanhos de orifícios..... 168

Tabela 4.28 – Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron para o 5-hidroxiantranilato de metilo e valores para a entalpia e entropia de sublimação média calculadas para uma temperatura média de 364,36 K. 169

Tabela 4.29 – Entalpia, entropia e energia de Gibbs de sublimação padrão molar e pressão de vapor à temperatura de 298,15 K para o 5-hidroxiantranilato de metilo.. 169

Tabela 4.30 – Valores experimentais obtidos por DSC para a temperatura de fusão e a entalpia de fusão molar padrão à temperatura média para o 5-hidroxiantranilato de metilo..... 169

Tabela 4.31 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o 5-hidroxiantranilato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K..... 170

Tabela 4.32 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para 4,5-dimetoxiantranilato de metilo. . 171

Tabela 4.33 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de sublimação de 4,5-dimetoxiantranilato de metilo. 172

Tabela 4.34 – Resultados obtidos para o método de efusão de knudsen para o 4,5-dimetoxiantranilato de metilo usando diferentes tamanhos de orifícios. 172

Tabela 4.35 – Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron para o 4,5-dimetoxiantranilato de metilo e valores para a entalpia e entropia de sublimação média calculadas para uma temperatura média de 358,69 K.	173
Tabela 4.36 – Entalpia, entropia e energia de Gibbs de sublimação padrão molar e pressão de vapor à temperatura de 298,15 K para o 4,5-dimetoxiantranilato de metilo.	173
Tabela 4.37 – Valores experimentais obtidos por DSC para a temperatura de fusão e a entalpia de fusão molar padrão à temperatura média para o 4,5-dimetoxiantranilato de metilo.	174
Tabela 4.38 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o 4,5-dimetoxiantranilato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.	174
Tabela 4.39 – Intervalo de tabelas de resultados associados a um determinado composto.	175
Tabela 4.40 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para <i>trans</i> -cinamato de metilo.	176
Tabela 4.41 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de sublimação de <i>trans</i> -cinamato de metilo.	177
Tabela 4.42 – Valores experimentais obtidos por DSC para a temperatura de fusão e a entalpia de fusão molar padrão à temperatura média para o <i>trans</i> -cinamato de metilo.	177
Tabela 4.43 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o <i>trans</i> -cinamato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.	178
Tabela 4.44 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para <i>trans</i> -cinamato de etilo.	179
Tabela 4.45 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de <i>trans</i> -cinamato de etilo.	180
Tabela 4.46 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o <i>trans</i> -cinamato de etilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.	181
Tabela 4.47 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para cinamato de isobutilo.	182
Tabela 4.48 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de cinamato de isobutilo.	183

Tabela 4.49 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o cinamato de isobutilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	183
Tabela 4.50 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para hidrocinamato de etilo.....	184
Tabela 4.51 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de hidrocinamato de etilo.....	185
Tabela 4.52 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o hidroxicinamato de etilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	186
Tabela 4.53 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para cinamato de alilo.....	188
Tabela 4.54 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de cinamato de alilo.....	189
Tabela 4.55 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o cinamato de alilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	189
Tabela 4.56 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para cinamato de benzilo.....	190
Tabela 4.57 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de sublimação de cinamato de benzilo.....	191
Tabela 4.58 – Valores experimentais obtidos por DSC para a temperatura de fusão e a entalpia de fusão molar padrão à temperatura média para o cinamato de benzilo....	192
Tabela 4.59 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o cinamato de benzilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	192
Tabela 4.60 – Energias e entalpias molares de combustão padrão, e entalpias molares de formação padrão, no estado condensado, dos derivados do antranilato, a $298,15$ K.....	193
Tabela 4.61 – Energias e entalpias molares de combustão padrão, e entalpias molares de formação padrão, no estado condensado, dos derivados do cinamato, a $298,15$ K.....	194
Tabela 4.62 – Compilação de resultados de entalpias molares formação padrão, em fase condensada e gasosa, e de entalpias de transição de fase de formação padrão, para os derivados do antranilato, a $298,15$ K.....	195

Tabela 4.63 – Compilação de resultados de entalpias molares formação padrão, em fase condensada e gasosa, e de entalpias de transição de fase de formação padrão, para os derivados do cinamato, a 298,15 K.....	196
Tabela 5.1 – Comparação entre os resultados obtidos para a entalpia de vaporização obtidos através de microcalorimetria Calvet (MC) e método de efusão de Knudsen (MEK).	198
Tabela 5.2 – Resultados obtidos para a entalpia de fusão à temperatura de fusão, $\Delta_{cr}^l H_m^\circ(T_{fus})$, e a 298,15 K, $\Delta_{cr}^l H_m^\circ(298,15 K)$, e a entalpia de vaporização a 298,15 K, $\Delta_v^g H_m^\circ$, através da aplicação da equação (5.1).....	200
Tabela 5.3 – Compilação de resultados obtidos e para a entalpia de vaporização, a 298,15 K, de derivados do antranilato.....	200
Tabela 5.4 – Compilação de resultados obtidos para a entalpia de vaporização, a 298,15 K, de derivados do cinamato.....	201
Tabela 5.5 – Entalpias de vaporização estimadas para os derivados do antranilato e dos fragmentos aromáticos e alifáticos usados para esse efeito, a 298,15 K.	206
Tabela 5.6 – Entalpias de vaporização estimadas para os derivados do cinamato e dos fragmentos aromáticos e alifáticos usados para esse efeito, a 298,15 K.	206
Tabela 5.7 – Entalpias de vaporização estimadas para os derivados do antranilato e dos fragmentos aromáticos e alifáticos usados para esse efeito, a 298,15 K.	207
Tabela 5.8 – Entalpias de vaporização estimadas para os derivados do hidrocinaurato e dos fragmentos aromáticos e alifáticos usados para esse efeito, a 298,15 K.....	233
Tabela 5.9 – Entropias molares absolutas e de formação padrão, em fases gasosas e cristalina, a 298,15 K, dos compostos estudados.	235
Tabela 5.10 – Entalpias de formação molar padrão, entropias formação molar padrão e energias de Gibbs de formação molar padrão, em fases cristalina e gasosa, para os compostos estudados.....	236
Tabela 5.11 – Energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão, em fases gasosa e cristalina, a 298,15 K, dos compostos estudados.....	237
Tabela A.1 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com undecano, à temperatura 334,89 K para o estudo de vaporização do antranilato de metilo e do antranilato de etilo.	267
Tabela A.2 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com undecano, à temperatura 365,56 K para o estudo de vaporização do antranilato de butilo.....	268
Tabela A.3 – Calibração do microcalorímetro Calvet com o undecano à temperatura 432,23 K para o estudo de sublimação do antranilato de benzilo.	269

Tabela A.4 – Calibração do microcalorímetro Calvet com decano à temperatura de 345,68 K para o estudo de destilação do 3-metilantranilato de metilo.....	269
Tabela A.5 – Calibração do microcalorímetro Calvet com naftaleno à temperatura de 333,67 K para o estudo de sublimação do 5-metilantranilato de metilo.....	270
Tabela A.6 – Calibração do microcalorímetro Calvet com naftaleno à temperatura de 416,87 K para o estudo de sublimação do 5-hidroxiantranilato de metilo.....	271
Tabela A.7 – Calibração do microcalorímetro Calvet com naftaleno à temperatura de 396,40 K para o estudo de sublimação do 4,5-dimetoxiantranilato de metilo.	272
Tabela A.8 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com naftaleno, à temperatura 315,23 K para o estudo de sublimação do <i>trans</i> -cinamato de metilo.....	273
Tabela A.9 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com undecano, à temperatura 345,67 K para o estudo de sublimação do <i>trans</i> -cinamato de etilo.....	274
Tabela A.10 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com undecano, à temperatura 345,59 K para o estudo de vaporização do cinamato de isobutilo.	274
Tabela A.11 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com decano, à temperatura 365,94 K para o estudo de vaporização do cinamato de alilo.	275
Tabela A.12 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com decano, à temperatura 386,49 K para o estudo de vaporização do cinamato de benzilo.	275
Tabela A.13 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com undecano, à temperatura 376,16 K para o estudo de vaporização do hidrocinaurato de etilo.....	276
Tabela A.14 – Capacidades caloríficas molares padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) de derivados do antranilato em fase gasosa, para diferentes temperaturas, determinadas pelo método B3LYP/6-31G(d), por um fator de escala de $0,960 \pm 0,022$	277
Tabela A.15 – Capacidades caloríficas molares padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) de derivados do cinamato em fase gasosa, para diferentes temperaturas, determinadas pelo método B3LYP/6-31G(d), por um fator de escala de $0,960 \pm 0,022$	279
Tabela A.16 – Entalpias absolutas calculadas pelo método G3(MP2)B3LYP, em Hartrees, e entalpias de formação em fase gasosa, a 298,15 K, para os compostos estudados e para as espécies moleculares e atômicas . utilizadas nas reações de trabalho. 1 a.u (Hartree) corresponde a $2625,50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	282

Tabela A.17 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de propilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	288
Tabela A.18 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de isopropilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	289
Tabela A.19 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de isobutilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	290
Tabela A.20 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de alilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	291
Tabela A.21 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o cinamato de propilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	292
Tabela A.22 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o cinamato de isopropilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	293
Tabela A.23 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o cinamato de butilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	293
Tabela A.24 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o 3-metilcinamato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	294
Tabela A.25 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o 3-hidroxicinamato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.....	294
Tabela A.26 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o 3,4-dimetoxicinamato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.	295
Tabela A.27 – Reações atômicas em fase gasosa para os derivados do hidrocinamato considerados e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.	295
Tabela A.28 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de metilo como também as	

correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	296
Tabela A.29 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de etilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	298
Tabela A.30 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de butilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	300
Tabela A.31 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o 3-metil-antranilato de metilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	304
Tabela A.32 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o 5-metil-antranilato de metilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	305
Tabela A.33 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de benzilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	306
Tabela A34 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o 5-hidroxiantranilato de metilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	309

Tabela A.35 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o 4,5-dimetoxiantranilato de metilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$, $\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹..... 311

Tabela A.36 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o *trans*-cinamato de metilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$, $\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹..... 318

Tabela A.37 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o *trans*-cinamato de etilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$, $\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹..... 319

Tabela A.38 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o cinamato de isobutilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$, $\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹..... 321

Tabela A.39 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o cinamato de alilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$, $\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹..... 324

Tabela A.40 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o cinamato de benzilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$, $\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹..... 327

Tabela A.41 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o hidrocinaamato de etilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso

estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	329
Tabela A.42 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de propilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	331
Tabela A.43 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de de isopropilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	334
Tabela A.44 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de de isobutilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	335
Tabela A.45 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de de alilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	338
Tabela A.46 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o cinamato de isopropilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	339
Tabela A.47 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o cinamato de propilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	341

Tabela A.48 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o cinamato de butilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$, $\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u0 (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹ 343

Tabela A.49 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o 3-metilcinamato de metilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$, $\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹ 348

Tabela A.50 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o 3-hidroxicinamato de metilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$, $\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹ 349

Tabela A.51 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o 3,4-dimetoxicinamato de metilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$, $\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹ 351

Tabela A.52 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o hidrocinaamato de metilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$, $\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹ 353

Tabela A.53 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o hidrocinaamato de isobutilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$, $\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_1 . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹ 354

Tabela A.54 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o hidrocinaamato de butilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso

estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	359
Tabela A.55 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o hidrocínato de alilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	366
Tabela A.56 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o hidrocínato de benzilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	370
Tabela A.57 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o 3-metilhidrocínato de metilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	372
Tabela A.58 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o 3-hidroxihidrocínato de metilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	374
Tabela A.59 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15 K}^\circ$, e entropias, $S_{298,15 K}^\circ$, obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP para o 3,4-dimetoxihidrocínato de metilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, " χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol ⁻¹	377

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Fórmula de estrutura de compostos derivados do a) antranilato e b) cinamato.....	8
Figura 1.2 – Fórmula estrutural do (a) <i>p</i> -cimeno, (b) timol, (c) anisol, (d) álcool fenético, (e) salicilato de metilo, (f) fenilacetato de metilo, (g) fenilacetato de etilo e (h) vanilina.....	14
Figura 1.3 – Fórmula de estrutura do eugenol.	15
Figura 1.4 – Fórmulas de estrutura do (a) <i>o</i> -hidroxibenzaldeído, (b) <i>m</i> -hidroxibenzaldeído e (c) <i>p</i> -hidroxibenzaldeído.....	16
Figura 1.5 – Fórmula de estrutura de (a) <i>o</i> -metilacetofenona, (b) <i>p</i> -metilacetofenona, e (c) <i>m</i> -metilacetofenona.	17
Figura 1.6 – Fórmula de estrutura de (a) <i>o</i> -hidroxiacetofenona, (b) salicilato de metilo, (c) salicilato de etilo, (d) <i>p</i> -hidroxiacetofenona, e (e) 4-hidroxibenzoato de metilo.....	18
Figura 1.7 – Fórmula estrutural de (a) <i>o</i> -metoxiacetofenona, (b) <i>p</i> -metoxiacetofenona e (c) <i>m</i> -metoxiacetofenona.	19
Figura 1.8 – Fórmula estrutural de (a) <i>o</i> -acetoxicetofenona, (b) <i>p</i> -acetoxicetofenona e (c) <i>m</i> -acetoxicetofenona.	20
Figura 1.9 – Fórmula estrutural de (a) <i>p</i> -metilbenzoato de metilo e (b) <i>p</i> -(dimetilamino)benzoato.	21
Figura 1.10 – Fórmulas de estrutura de (a) <i>p</i> -hidroxibenzoato de metilo, (b) <i>p</i> -metoxibenzoato de metilo, (c) <i>p</i> -hidroxibenzoato de etilo, (d) <i>p</i> -hidroxibenzoato de propilo e (e) <i>p</i> -hidroxibenzoato de butilo.	22
Figura 1.11 – Fórmulas de estrutura de (a) ftalato de dimetilo, (b) ftalato de dietilo, (c) ftalato de dibutilo, (d) ftalato de dioctilo e (e) ftalato de bis(2-etilhexil).	24
Figura 1.12 – Fórmula de estrutura de (a) <i>o</i> -aminobenzoato de metilo, (b) <i>m</i> -aminobenzoato de metilo e (c) <i>p</i> -aminobenzoato de metilo.	25
Figura 1.13 – Fórmula de estrutura de (a) 2-aminobenzoato de etilo, e (b) 3-aminobenzoato de etilo.	26
Figura 1.14 – Fórmulas estruturais de (a) benzoato de etilo e (b) benzilamina.	26
Figura 1.15 – Fórmulas de estrutura de (a) cinamato de etilo, (b) acetato de fenetila, (c) propionato de fenetilo, (d) butirato de fenetila e (e) hexanoato de fenetila.	27
Figura 1.16 – Fórmula estrutural de (a) picolinato de metilo, (b) nicotinato de metilo e (c) isonicotinato de metilo.	27
Figura 1.17 – Fórmula estrutural de (a) acetanilida, (b) 4-metilacetanilida, (c) 4-metoxiacetanilida, (d) 3-etoxiacetanilida, e (e) 4-etoxiacetanilida.	28

Figura 1.18 – Fórmula estrutural de (a) 4-terpineol, (b) γ -terpineno (c) <i>L</i> -mentol e (d) <i>DL</i> -mentol.....	43
Figura 1.19 – Fórmulas estruturais de (a) (-)-mentona, (b) (+)-pulegona e (c) (-)-isopulegol.....	44
Figura 1.20 – Fórmula de estrutura da (+)-carvona.....	44
Figura 1.21 – Fórmulas de estrutura de (a) (-)- <i>trans</i> -pinano, (b) (+)-3-careno, (c) eucaliptol, (d) (+)-limoneno e (e) (-)-limoneno.....	45
Figura 1.22 – Fórmulas de estrutura de (a) δ -undecanolactona, e (b) δ -dodecanolactona.	46
Figura 1.23 – Fórmulas de estrutura de (a) (+)- β -pineno, (b) (-)- β -pineno, (c) (-)- α - pineno e (d) (-)-verbenona.....	47
Figura 1.24 – Fórmulas de estrutura de (a) (\pm)-canfeno, (b) (-)-borneol; (c) (-)-cânfora, (d) (+)-fenchona, (e) sabineno e (f) (-)-mirtenal.....	47
Figura 1.25 – Fórmula estrutural de γ -butirolactona.....	52
Figura 1.26 – Fórmulas de estrutura de (a) (4 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-4 β -metil- γ -octalactona, (b) (4,5)-4 β -metil- γ -octalactona, (c) γ -octanolactona, (d) γ -undecanolactona, (e) γ -dodecanolactona e (f) mentalactona.....	53
Figura 1.27 – Fórmulas estruturais de (a) (-)-ambroxido e (b) galaxolida.....	55
Figura 1.28 – Fórmula de estrutura do R-(+)-mentofurano.....	55
Figura 1.29 – Fórmulas estruturais de (a) adamantano, (b) diamantano, (c) α -cedreno e (d) β -cedreno.....	56
Figura 1.30 – Fórmula de estrutura de (a) (+)-cedrol e (b) 1-adamantanol.....	56
Figura 1.31 – Fórmulas de estrutura de (a) β -cariofileno, (b) <i>trans</i> - α -bergamoteno e (c) α -humuleno.....	57
Figura 1.32 – Fórmula de estrutura de (a) (+)-longifoleno e (b) (-)-isolongifoleno.....	58
Figura 1.33 – Fórmulas estruturais de (a) β -patchouleno, (b) cicloseicheleno, (c) α -guaieno, (d) seicheleno, (e) α -patchouleno, (f) α -bulneseno e (g) β -elemeno.....	58
Figura 1.34 – Fórmulas de estrutura de (a) glicol de etileno, (b) glicol de dietileno e (c) glicol de trietileno.....	61
Figura 1.35 – Fórmulas de estrutura de (a) acetato de hexilo, (b) acetato de heptilo, (c) acetato de octilo, (d) acetato de nonilo, (e) acetato de decilo, (f) acetato de undecilo, (g) acetato de dodecilo, (h) acetato de tetradecilo, (i) acetato de tridecilo, (j) acetato de hexadecilo e (k) acetato de octadecilo.....	62
Figura 1.36 – Fórmulas de estrutura de (a) butanoato de metilo, (b) pentanoato de metilo, (c) hexanoato de metilo, (d) heptanoato de metilo, (e) etanoato de terc-amilo, (f) propanoato de terc-amilo, (g) butanoato de terc-amilo, (h) iso-butanoato de iso-butilo,	

(i) 2-metilbutanoato de butilo, (j) pivalato de butilo e (k) 3,3-dimetilbutanoato de metilo.	62
Figura 1.37 – Fórmulas de estrutura de (a) oxalato de dimetilo, (b) malonato de dimetilo, (c) succinato de dimetilo, (d) glutarato de dimetilo, (e) adipato de dimetilo, (f) pimelato de dimetilo, (g) suberato de dimetilo, (h) azelato de dimetilo e (i) sebacato de dimetilo. ...	63
Figura 1.38 – Fórmulas de estrutura de (a) geraniol e (b) β -citronelol.....	63
Figura 1.39 – Fórmulas de estrutura de (a) cis-3-hexanol, (b) <i>trans</i> -2-hexanol, (c) hex-1-en-3-ol e (d) hexanol.....	64
Figura 1.40 – Fórmulas de estrutura de (a) <i>trans</i> -nerolidol e (b) cis-nerolidol.	64
Figura 1.41 – Fórmulas estruturais de (a) citronelol, (b) linalol, (c) (E)- β -farneceno, (d) neral e (e) geranial.	64
Figura 1.42 – Fórmulas estruturais de (a) acetóina, (b) 3-hidroxi butirato de etilo e (c) 3-hidroxi hexanoato de etilo.....	65
Figura 1.43 – Fórmula de estrutura do β -mirceno.	65
Figura 1.44 – Fórmulas estruturais de (a) acetato de 3-metil-2-butenilo, (b) acetato de <i>trans,trans</i> -2,4-hexadienilo, (c) 2-metilpentanoato de etilo, (d) propionato de cis-3-hexenilo, (e) hexanoato de alilo, (f) butirato de pentilo, (g) isobutirato de isoamilo, (h) butirato de cis-3-hexenilo, (i) cis-3-hexenil-2-metilbutirato, (j) propionato de cis-5-octonilo, (k) butirato de heptilo, (l) acetato de linalilo e (m) acetato de citronelilo.	66
Figura 1.45 – Fórmulas estruturais de (a) ácido α -linoleico, (b) ácido γ -linolênico, (c) ácido linoleico, (d) ácido elaídico, (e) ácido heneicosanóico, (f) ácido erúcico e (g) ácido docasonóico.....	67
Figura 1.46 – Fórmulas de estrutura de (a) nonadecanol, (b) isofitol, (c) <i>trans</i> -fitol e (d) cis-fitol e (e) (2E,7R,11R)-fitol.....	68
Figura 1.47 – Fórmulas estruturais de (a) oleato de metilo, (b) linoleato de metilo e (c) linolenato de metilo.....	68
Figura 1.48 – Fórmulas estruturais de (a) eicosano, (b) docosano, (c) hexadecanoato de metilo, (d) octadecanoato de metilo e (e) octadecanoato de etilo.....	69
Figura 2.1 – Proposta de classificação de calorímetros apresentada por Zielenkiewicz, (adaptado da referência 214).....	79
Figura 2.2 – Representação esquemática da bomba calorimétrica Parr Instruments 1108.	83
Figura 2.3 – Representação esquemática do a) vaso calorimétrico e b) tampa.	83
Figura 2.4 – Representação esquemática do compartimento interior do banho termostaticado: a) recipiente isotérmico e b) tampa.	84

Figura 2.5 – Sistema de recolha de gases.	85
Figura 2.6 – Tubo em U e tubo de absorção de dióxido de carbono.	86
Figura 2.7 – Termograma típico de uma experiência de combustão.	87
Figura 2.8 – Representação esquemática do microcalorímetro Calvet	94
Figura 2.9 – Esquema de um modelo teórico de uma célula calorimétrica de fluxo de calor: a) corte horizontal; b) corte vertical.	96
Figura 2.10 – Termograma típico de uma experiência de microcalorimetria Calvet. .	100
Figura 2.11 – Representação esquemática do forno do DSC e seus conteúdos (adaptado das referências 244 e 229).	104
Figura 2.12 – Sistema de efusão de Knudsen (adaptado da referência 237)	114
Figura 2.13 – Câmara de sublimação vista de topo. (adaptado da referência 236)...	115
Figura 2.14 – Célula de efusão vista de cima, e num corte vertical. (adaptado da referência 236).....	116
Figura 2.15 – Célula coulométrica (adaptado da referência 241).	125
Figura 5.1 – Gráfico da entalpia de vaporização em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster, n, nos derivados do antranilato.	201
Figura 5.2 – Gráfico da entalpia de vaporização em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster, n, nos derivados do cinamato.....	202
Figura 5.3 – Gráfico da entalpia de vaporização em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster, n, nos derivados do cinamato.....	202
Figura 5.4 – Gráfico da entalpia de vaporização em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster, n, nos derivados do acetato.	203
Figura 5.5 – Gráfico da entalpia de vaporização em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster, n, nos derivados do crotonato.	203
Figura 5.6 – Esquema de incrementos entálpicos dos derivados do antranilato estudados experimentalmente.	208
Figura 5.7 - Esquema de incrementos entálpicos dos derivados do cinamato estudados experimentalmente.	209
Figura 5.8 – Esquema entálpico em função do aumento da cadeia alquílica do substituinte éster.....	209
Figura 5.9 – Esquema evidenciando o incremento entálpico relativo à benzilação do antranilato de etilo.	210
Figura 5.10 – Esquema da variação entálpica associada ao processo de metilação no anel benzeno do antranilato de metilo.	210
Figura 5.11 – Esquema da variação entálpica associada à presença do grupo hidroxilo ao invés do grupo metilo, na posição 5 do anel de 5-metilantranilato de metilo.	211

Figura 5.12 – Esquema referente à avaliação do incremento entálpico associado à presença de dois grupos metoxilo nas posições 4 e 5 no anel do antranilato de metilo.	211
Figura 5.13 – Esquema de incrementos entálpicos para o aumento da cadeia alquílica do substituinte éster.....	212
Figura 5.14 – Esquema de incrementos entálpicos referentes à presença de uma ligação dupla ou de um grupo aromático na cadeia alquílica do substituinte éster.....	212
Figura 5.15 – Esquema representativo do incremento entálpico relativo à perda da ligação dupla presente no substituinte de <i>trans</i> -cinamato de etilo.....	213
Figura 5.16 – Esquema entálpico associado ao aumento da cadeia alquílica dos derivados do antranilato estudados comparativamente com os derivados do acetato homólogos.....	213
Figura 5.17 – Esquema entálpico associado à metilação dos derivados do antranilato estudados, em comparação com os derivados homólogos da anilina e do benzoato.	214
Figura 5.18 – Esquema entálpico associado à substituição do grupo metilo diretamente ligado ao anel benzeno para os derivados do antranilato estudados comparativamente com os derivados do benzoato e da anilina.	215
Figura 5.19 – Esquema entálpico associado à introdução de dois grupos metoxilo no anel benzénico para os derivados do antranilato estudados, comparativamente com os derivados do benzeno.....	216
Figura 5.20 – Esquema entálpico associado à presença de um grupo fenilo no substituinte éster nos derivados do antranilato, comparativamente com os derivados com a função álcool.....	216
Figura 5.21 – Esquema entálpico associado ao aumento da cadeia alquílica dos derivados do cinamato estudados comparativamente com os derivados homólogos de crotonato.....	217
Figura 5.22 – Esquema entálpico associado ao aumento da cadeia alquílica dos derivados do cinamato estudados comparativamente com os derivados homólogos com a função álcool.....	217
Figura 5.23 – Esquema entálpico associado à presença de um grupo alceno no substituinte éster do derivado de antranilato comparativamente com os derivados com a função álcool.....	218
Figura 5.24 – Esquema entálpico associado à presença de um grupo fenilo no substituinte éster nos derivados do cinamato, comparativamente com os derivados com a função álcool.....	218

Figura 5.25 – Esquema entálpico associado à ausência da ligação dupla presente no substituinte do derivado de cinamato, comparativamente com o crotonato de etilo. .	219
Figura 5.26 – Esquema entálpico entre os derivados homólogos de antranilato e cinamato estudados.....	219
Figura 5.27 – Relação entre os valores obtidos experimental e computacionalmente para os derivados do antranilato.....	221
Figura 5.28 – Relação entre os valores obtidos experimental e computacionalmente para os derivados do cinamato.....	222
Figura 5.29 – Esquema entálpico atendendo às diferenças estruturais dos derivados do antranilato e de acetato, baseado em valores experimentais.....	223
Figura 5.30 – Esquema entálpico atendendo às diferenças estruturais dos derivados do antranilato e de acetato, usando o valor obtido computacionalmente para o antranilato de propilo.....	224
Figura 5.31 – Representação gráfica da entalpia de formação em fase gasosa em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster nos derivados do antranilato e de acetato.	224
Figura 5.32 – Esquema entálpico dos derivados do antranilato e cinamato, baseando-se nos resultados computacionais obtidos para o antranilato de propilo, <i>trans</i> -cinamato de propilo e <i>trans</i> -cinamato de butilo.....	226
Figura 5.33 – Representação gráfica da entalpia de formação, em fase gasosa, em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster, n, nos derivados do antranilato e cinamato.....	226
Figura 5.34 – Esquema entálpico dos derivados do antranilato e cinamato, tendo em conta os resultados computacionais obtidos para o antranilato de isopropilo, antranilato de isobutilo e <i>trans</i> -cinamato de propilo.....	227
Figura 5.35 – Esquema entálpico dos derivados do antranilato e cinamato, evidenciando a metilação, e posteriormente a substituição do grupo metilo no anel por um grupo hidroxilo, com base nos resultados computacionais obtidos para o 3-metil- <i>trans</i> -cinamato de metilo e 3-hidroxi- <i>trans</i> -cinamato de metilo.....	228
Figura 5.36 – Esquema de incrementos entálpicos associados à presença de um grupo fenilo e alilo para os derivados do antranilato e do cinamato, tendo em conta o resultado computacional obtido para o antranilato de alilo.....	229
Figura 5.37 – Esquema entálpico associados à presença de dois grupos metoxilo nos compostos base dos derivados do antranilato e do cinamato, tendo em conta o resultado computacional obtido para o 3,4-dimetoxicinamato de metilo.....	229

Figura 5.38 – Representação gráfica da entalpia de formação, em fase gasosa, em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster, n, para os derivados do hidrocínato.	230
Figura 5.39 – Representação gráfica da entalpia de formação, em fase gasosa, em função do tamanho da cadeia alquílica ramificada do grupo éster, n, para os derivados do hidrocínato.	231
Figura 5.40 – Esquema de incrementos entálpicos para os derivados do hidrocínato considerados.	232
Figura 5.41 – Relação entre entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão, em fase gasosa, a 298,15 K.....	239
Figura 5.42 – Relação entre entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão, em fase gasosa, a 298,15 K.....	240

Lista de Símbolos

ab	ácido benzoico;
alg	algodão;
A_c	área da secção transversal à célula de efusão;
A_o	área de um orifício num recipiente;
A	área limitada pela curva obtida no termograma;
J	área ocupada por cada junção da pilha na parede interna;
J'	área desocupada por cada junção da pilha na parede interna;
T_n	cada registo de temperaturas num conjunto de n registos;
X	cadeia alifática;
C_r	cadinho de referência;
C_a	cadinho da amostra;
Q	calor;
Q_p	calor a pressão constante;
Q_v	calor a volume constante;
c	capacidade calorífica mássica;
C	capacidade calorífica molar;
c_p	capacidade calorífica mássica a pressão constante;
C_p	capacidade calorífica molar a pressão constante;
C_v	capacidade calorífica molar a volume constante;
W	potência calorífica desenvolvida numa célula, num determinado instante;
C	capacidade do condensador;
carb	carbono;
ρ	coeficiente de transferência de calor;
α	coeficiente de condensação;
A_0, A_1, A_2	coeficientes de correção de energia;
B_0, B_1	coeficientes de correção de temperatura;
R^2	coeficiente de correlação;
χ_i	composição conformacional;
comp	composto;
c	condutividade térmica de um termopar;
k	constante de arrefecimento;
k	constante de Boltzmann;
K_{cal}^*	constante de calibração interna do microcalorímetro;

R	constante de gases;
F	constante de Faraday;
K_{cal}	correção à constante de calibração do microcalorímetro;
ΔU_{Σ}	correção de energia interna para o estado padrão;
$\Delta T_{\text{corr.}}$	correção do aumento de temperatura;
$\Delta H_{\text{brancos}}$	correção energética para a queda e aquecimento dos capilares;
ρ	densidade;
σ	desvio-padrão da média de um conjunto de observações;
d	diâmetro;
ΔU_{alg}	energia do algodão;
ΔU_{ac}	energia do auxiliar de combustão;
ΔU_{ign}	energia de ignição;
ΔU_{HNO_3}	energia produzida para a formação de ácido nítrico;
ΔU_{carb}	energia produzida na formação de carbono;
U	energia interna;
U_i	energia interna inicial;
U_f	energia interna final;
G	energia de Gibbs;
G_{α}	energia de Gibbs de uma substância na fase α ;
G_{β}	energia de Gibbs de uma substância na fase β ;
G_{cr}	energia de Gibbs de uma substância em fase cristalina;
G_{g}	energia de Gibbs de uma substância em fase gasosa;
$\Delta_f G_{\text{m}}^{\circ}$	energia de Gibbs molar de formação padrão;
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$	energia de Gibbs molar de sublimação padrão;
$\Delta_c u$	energia mássica de combustão;
$\Delta_c u^{\circ}$	energia mássica de combustão padrão;
$\Delta_c u_{\text{ab}}^{\circ}(T)$	energia mássica de combustão padrão do ácido benzoico à temperatura T ;
$\Delta_c u_{\text{ab}}^{\circ}(T_f + \Delta T_{\text{corr}})$	energia mássica de combustão padrão do ácido benzoico à temperatura final;
$\Delta_c u_{\text{ab}}^{\circ}(T_i)$	energia mássica de combustão padrão do ácido benzoico à temperatura inicial;
$\Delta_c U_{\text{m}}^{\circ}$	energia interna molar de combustão padrão;
H	entalpia;
$\Delta_c H_{\text{m}}^{\circ}$	entalpia molar de combustão padrão;

$\Delta_f H_m^\circ$	entalpia molar de formação padrão;
$\Delta_r H_m^\circ$	entalpia molar de reação padrão;
H_m°	entalpia molar padrão absoluta;
$H_{0\text{ K}}^\circ$	entalpia absoluta padrão a 0 K;
$H_{298,15\text{ K}}^\circ$	entalpia absoluta padrão a 298,15 K;
$\Delta_l^g H_m^\circ$	entalpia molar de vaporização padrão;
$S_{m,cr}$	entropia molar de uma substância em fase cristalina;
$S_{m,g}$	entropia molar de uma substância em fase gasosa;
$S_{298,15\text{ K}}^\circ$	entropia molar absoluta padrão a 298,15 K;
$\Delta_{cr}^g S_m^\circ$	entropia molar de sublimação padrão;
$\Delta_{cr}^g S_m^\circ(\bar{T}, p(\bar{T}))$	entropia molar de sublimação padrão, à temperatura média e pressão à temperatura média;
S_m°	entropia molar padrão absoluta;
ε	equivalente energético do calorímetro;
ε_{cal}	equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia;
ε_f	equivalente energético do sistema nas condições finais;
ε_i	equivalente energético do sistema nas condições iniciais;
ε_{cf}	equivalente energético do conteúdo da bomba para o estado final;
ε_{ci}	equivalente energético do conteúdo da bomba para o estado inicial;
cr	estado cristalina;
g	estado gasoso;
l	estado líquido;
w_c	fator de Clausing para a célula de efusão;
w_o	fator de Clausing para o orifício;
f	fator de correção para desvios às condições de certificação do ácido benzóico;
K_{HP}	fator de correção definido por Hiby e Pahl;
Φ	fluxo de calor;
Φ_m	fluxo de calor medido;
Φ_{real}	fluxo de calor real;
Φ_{ca}	fluxo de calor no cadinho de amostra;
Φ_{cr}	fluxo de calor no cadinho de referência;

Φ_j	fluxo de calor de uma área J+J' associada a uma determinada junção;
E	força eletromotriz gerada pela termopilha;
λ	fração do fluxo de calor;
Z_w	frequência de colisões de partículas com uma superfície equivalente à área do orifício;
Ar	grupo alilo;
ign	ignição;
I	intensidade de corrente;
j	junções de termopares;
λ	livre percurso médio;
m	massa;
m_{ab}	massa de ácido benzoico;
m_{comp}	massa de composto;
$m(\text{CO}_2 \text{ total})$	massa de dióxido de carbono recolhida da bomba;
m_{ca}	massa do tubo capilar da amostra;
m_{cr}	massa do tubo capilar de referência;
M	massa molar;
M_{comp}	massa molar do composto;
\bar{x}	média aritmética;
mel	melinex;
k_n	número de Knudsen;
n	número de partículas gasosas por unidade de volume;
P_{ext}	parede externa da termopilha;
P_{int}	parede interna da termopilha;
$\%(m/m)$	percentagem mássica;
p	pressão;
p^0	pressão padrão;
w_0	probabilidade de transmissão das moléculas de vapor para o exterior da célula de efusão;
plat	platina;
n	quantidade de substância;
n_f	quantidade de substância final;
n_i	quantidade de substância inicial;
n_p	quantidade de substância dos produtos;
n_r	quantidade de substância dos reagentes;

ΔH_{obs}	quantidade entálpica total determinada experimentalmente;
RM	refratividade molecular;
R_t	resistência térmica;
S	sensibilidade;
Δ	sinal registado;
σ	secção de colisão;
u	soma de todas as constantes dos efeitos secundários, provenientes da agitação, entre outros;
Σ	somatório;
sol f	solução final;
T	temperatura;
T_f	temperatura final;
T_i	temperatura inicial;
T_{real}	temperatura real das células calorimétricas;
T_t	temperatura da água termostatizada;
T_a	temperatura de amostra;
T_r	temperatura da amostra de referência;
T_∞	temperatura de convergência;
T_j	temperatura de determinada junção na parede interna da termopilha;
T_{fus}	temperatura de fusão;
$T_{\text{fus,lit}}$	temperatura de fusão na literatura;
T_{ign}	temperatura de ignição;
T_e	temperatura do bloco isotérmico;
T_{ca}	temperatura do cadinho de amostra;
T_{cr}	temperatura do cadinho de referência;
T_{G11}	temperatura indicada no sistema de controlo G11;
$\langle T \rangle$	Temperatura média;
T_{mp}	temperatura média do declive $T = f(t)$ do período principal;
T_{mf}	temperatura média do período final;
T_{mi}	temperatura média do período inicial;
T_{amb}	temperatura ambiente;
T_{VC}	temperatura no vaso calorimétrico;
T_{V}	temperatura na vizinhança;
t	tempo;
t_f	tempo final;

t_i	tempo inicial;
$\Delta_{298,15\text{ K}}^T H_m^p$	termo de correção entálpico;
W	trabalho;
x_i	valor individual de propriedade, num conjunto de determinações;
$\Delta_{\text{cr}}^g S_m$	variação da entropia molar de sublimação;
$\Delta U(\text{PBI})$	variação de energia do processo de bomba isotérmico;
ΔU	variação de energia interna;
$\Delta U_f(\text{corr.})$	variação de energia interna dos conteúdos da bomba, entre o estado final real e o estado padrão;
$\Delta U_i(\text{corr.})$	variação de energia interna dos conteúdos da bomba, entre o estado inicial real e o estado padrão;
ΔH	variação de entalpia;
$\Delta_{l, 298,15\text{ K}}^{g, T} H_m$	variação de entalpia molar de vaporização para uma determinada temperatura;
ΔH_{corr}	variação de entalpia correspondente aos ensaios brancos;
Δm	variação de massa;
$\Delta_{\text{cr}}^g V_m$	variação volúmica de sublimação molar;
$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$	diferença da massa de água adicionada ao calorímetro em relação ao valor de referência (3116,3 g);
ΔU	variação de energia interna;
ΔU_{Σ}	variação de energia interna relativa às correções de Washburn;
Δn_g	variação de quantidade de substância, em fase gasosa;
ΔT	variação de temperatura;
ΔT_{ad}	variação de temperatura em condições adiabáticas;
g_f	variação de temperatura por unidade de tempo no período final;
g_i	variação de temperatura por unidade de tempo no período inicial;
g	variação de temperatura por unidade de tempo nos períodos inicial e final;
Δt	variação de tempo;
ΔV	variação de volume;
ΔH_f°	variação da entalpia de formação padrão;
ΔH_r°	variação da entalpia de reação padrão;
$\Delta H_{\text{corr.}}$	variação entálpica média corrigida;

ΔH_{obs}	variação entálpica medida para o processo de transição de fase, obtida através da integração do termograma obtido em cada ensaio experimental;
k_{Φ}	velocidade de aquecimento;
V_i	volume inicial;
V_f	volume final;
V_f	voltagem final;
V_i	voltagem inicial;
V	Volume;
$V_{m,cr}$	volume molar da fase condensada;
$V_{m,g}$	volume molar da fase gasosa;

1 Introdução

1.1 Âmbito do trabalho

O objetivo desta dissertação de doutoramento centra-se na determinação e estabelecimento de modelos de previsão de propriedades termodinâmicas de fragrâncias químicas, para isso foram desenvolvidos estudos experimentais e computacionais de derivados de duas classes-chave em fragrâncias, os antranilatos e os cinamatos. No trabalho experimental foram determinadas as energias mássicas de combustão padrão, dos compostos propostos para estudo, por calorimetria de combustão em bomba estática, permitindo derivar as entalpias molares de formação padrão, na fase condensada, de cada um deles. As entalpias molares de transição de fase foram determinadas recorrendo à microcalorimetria Calvet, ao método de efusão de Knudsen e à calorimetria diferencial de varrimento (DSC do inglês *Differential Scanning Calorimeter*). A combinação das entalpias molares de formação padrão, na fase condensada, e as entalpias molares de transição de fase, permitiram conhecer as entalpias molares de formação, na fase gasosa. Esta propriedade foi ainda estimada através de cálculos computacionais, pelo método G3(MP2)//B3LYP.

A disponibilidade destes dados serviu de suporte no desenvolvimento de modelos fiáveis de previsão de propriedades idênticas em compostos homólogos.

1.2 Fragrâncias no mundo: uma perspetiva histórica

As fragrâncias são compostos orgânicos que têm a capacidade de estimular o nosso olfato. Estes são frequentemente agrupados por classes de grupos funcionais como os álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres, sendo também classificados de naturais ou sintéticos, dependendo da sua proveniência.

Os primeiros indícios do uso de fragrâncias remontam há milhares de anos, até ao povo mesopotâmico, onde eram utilizadas fundamentalmente em cerimónias religiosas, sob a forma de incensos¹⁻³. Estes produtos perfumados foram popularizados no Egito, onde ainda hoje se encontram os seus vestígios em túmulos antigos. Os gregos foram mais além e desenvolveram o perfume líquido ao preparar óleos com plantas aromáticas e resinas moídas, permitindo que estes fossem utilizados não só na adoração aos deuses, como também para propósitos hedonistas. Em Chipre foi

encontrado uma perfumaria antiga que continha o que se acredita serem os perfumes mais antigos do mundo, datando mais de 4000 anos⁴.

Apesar do crédito pela invenção do perfume líquido ser atribuído aos gregos, o processo de extração e destilação foi refinado pelos romanos e pelos árabes. As conquistas militares do Império Romano possibilitaram o estabelecimento de novas rotas que permitiam recolher diversas matérias-primas e produzir uma vasta variedade de fragrâncias. Para além das aplicações já mencionadas, as fragrâncias foram utilizadas em abundância pelas classes sociais mais favorecidas, nomeadamente durante os “Jogos”, de modo a presentear o público e para mascarar os maus odores provenientes dos banhos de sangue e morte a que assistiam. As fragrâncias também foram utilizadas em espaços públicos como os banhos. Estima-se que, no primeiro século depois de Cristo, os romanos consumissem cerca de 3000 toneladas de incenso e 500 toneladas de mirra⁵. Quando os romanos sucumbiram, o uso de fragrâncias também caiu na Europa, passando a tirar proveito delas outras culturas, como a muçulmana e a indiana.

Entre os séculos XI e XII, as forças cruzadas trouxeram até à Europa alguns dos produtos dos muçulmanos do Médio e Extremo Oriente, estando entre elas as fragrâncias⁶. A peste negra, entre 1346 e 1352, serviu como catalisador para o crescimento destes produtos, uma vez que se acreditava que esta se propagava pela respiração de “mau ar”, e uma forma de a combater seria banhar o corpo em incenso⁵.

No século XIII, na Europa Ocidental, os monges de Santa Maria de Novella, originalmente chamada de Santa Maria delle Vigne, em Florença, que desenvolviam receitas de remédios ervais a partir do seu jardim, viram alguns dos seus produtos a transformarem-se, mais tarde, em artigos de perfumaria⁷.

A arte da perfumaria prosperou na Itália renascentista até que, no século XVI, o epicentro da perfumaria mudou-se de Itália para França, por influência de Catherine de Medici que se casara com o rei Henry II⁵. Entre os séculos XVI e XVII, as fragrâncias eram maioritariamente utilizadas pela classe mais rica para mascarar os odores corporais que resultavam de banhos infrequentes, uma vez que se acreditava que a água espalhava doenças. Foi com o rei Louis XIV que o uso de fragrâncias se tornou ainda mais popular, ao encarregar o seu perfumeiro de criar um novo cheiro para cada dia da semana⁸. A corte no reinado de Louis XV era conhecida como a “Corte Perfumada”, uma vez que todo o Palácio de Versalhes era revestido por fragrâncias⁵. No século XVIII, verificou-se a expansão do comércio da perfumaria uma vez que os seus produtos estavam agora disponíveis para o povo. É no início deste século que um barbeiro italiano, inventou um composto fragrante que viria a ser utilizado depois de

barbear, ao qual chamamos de água de Colónia, uma vez que teve lugar na cidade alemã⁹. Com a chegada da Revolução Francesa, o comércio das fragrâncias sofreu uma recaída; contudo, Napoleão Bonaparte usou-as de forma extravagante durante a sua vida, expandindo a sua popularidade⁵. Durante o reinado da rainha Vitória de Inglaterra, nasceu a perfumaria como hoje a conhecemos⁵. Graças à estruturação dos perfumes, ao desenvolvimento da síntese e industrialização e à produção em massa, que permitiram assistir a um crescimento explosivo em pleno século XX, a era da moda⁵.

1.3 Efeito das fragrâncias no ser humano e ambiente

Atualmente, as fragrâncias são massivamente utilizadas. Estão presentes em diversos produtos de utilização diária como perfumes, desodorizantes, champôs, sabonetes, produtos de limpeza, óleos essenciais, maquilhagem, cremes, purificadores de ar e muitos outros¹⁰. Deste modo, milhares de toneladas destes produtos são produzidos por ano, de modo a satisfazer as diversas necessidades. Contudo, com o aumento de utilização e exposição, direta ou indireta, do ser humano a estes produtos, aumentaram também os registos de indisposições como alergias, asma, problemas neurológicos e enxaqueca¹¹. Como as fragrâncias são compostos orgânicos voláteis ou semi-voláteis, estas também contribuem para a poluição atmosférica. Para além disso, quando estes produtos chegam ao fim do respetivo ciclo de vida, estes são lançados para os esgotos. Como as estações de tratamento de águas residuais não estão adaptadas para a remoção destes compostos, mesmo em concentrações baixas, verifica-se o lançamento contínuo destas substâncias nos sistemas aquáticos fazendo prever um sério problema num futuro próximo, uma vez que acabam por se acumular e persistir no meio ambiente. Por estas razões, as fragrâncias foram recentemente reconhecidas pela comunidade científica como poluentes emergentes, devido à sua persistência no ambiente constituir um potencial fator de risco para os ecossistemas, mesmo a baixas concentrações¹².

De acordo com V. Geissen et al.¹², os poluentes emergentes são classificados como químicos naturais ou sintéticos que são libertados para o ambiente sem serem monitorizados. De uma forma geral, estes poluentes podem ser encontrados sob a forma de lixo industrial, pesticidas, surfactantes e produtos farmacêuticos e cosméticos¹³⁻¹⁵.

Por exemplo, o almíscar sintético, uma das fragrâncias com mais destaque na literatura, constitui uma ameaça para os sistemas aquáticos, e conseqüentemente, aos seres humanos, através da cadeia alimentar. Vestígios deste composto são

encontrados em organismos aquáticos como moluscos, crustáceos e peixes, mas também em tecidos humanos, como a gordura corporal, leite materno e no plasma sanguíneo, através da cadeia alimentar¹⁶⁻²⁰. De acordo com um estudo de Luckenbach e Epe²¹, os almíscares sintéticos possuem a habilidade de inibir os transportadores de efluxo, que são responsáveis pela resistência multixenobiótica nas brânquias dos mexilhões. Como consequência os xenobióticos conseguem entrar nas células destes organismos. Isto permite a acumulação de toxinas no organismo destes seres vivos, e tem o potencial de afetar a cadeia alimentar. De uma forma geral, a monitorização ambiental de águas residuais foca-se quase exclusivamente nos pesticidas e nos resíduos industriais, subvalorizando a existência crescente das fragrâncias.

1.4 Evolução da regulamentação de substâncias químicas e de ferramentas de previsão ambiental usadas

O primeiro passo da Comunidade Europeia (EEC ou EC do inglês *European Economic Community* ou *European Community*, respetivamente) para a proteção da saúde humana e do ambiente em relação às substâncias químicas teve lugar em 1967 com a adoção da Diretiva 67/548/EEC²². Esta diretiva estabeleceu as regras para a classificação, embalagem e rotulagem de substâncias perigosas. Em 1973, a União Europeia desenvolveu uma política ambiental com a adoção de uma vasta gama de legislações e a introdução de um Programa de Ação Ambiental. Desde então, a Diretiva supramencionada sofreu mudanças e foram estabelecidos princípios de prevenção e redução de risco, a avaliação de risco e gestão de novas substâncias, assim como também das já existentes. Estas novas substâncias não existiam no mercado europeu na década de setenta e também não estavam presentes no inventário europeu de substâncias químicas comerciais existentes (EINECS do inglês *European Inventory of Existing Chemical Substances*), ao contrário das substâncias conhecidas anteriormente. Em 1993, juntamente com a diretiva 93/67/EEC em relação à avaliação de riscos de substâncias notificadas, também foram disponibilizados documentos de guião técnico (TGD do inglês *Technical Guidance Document*) para suportar esta diretiva²³. Estes documentos foram publicados com o objetivo de ajudar a entender como atingir determinados requisitos de um regulamento. No mesmo ano a comunidade europeia adotou o conselho de regulações (EEC) nº 793/93 na avaliação e controlo de riscos ambientais de substâncias existentes, que cobria a recolha de informação, configurações de prioridade, processo de avaliação de risco, e propostas de estratégias para a redução de risco²⁴. Em 1994, os princípios para a avaliação de risco para as

substâncias existentes foram estabelecidos pela Comissão de Regulamentos (EC) 1488/94, e em 1998 foi desenvolvida outra diretriz, Diretriz 98/8/EC, associada à preocupação da colocação de produtos biocidas no mercado^{25,26}. Estas diretrizes também são acompanhadas por TGD²⁷.

Constatou-se que a avaliação quantitativa de risco das existentes e novas substâncias só seria possível com o desenvolvimento de abordagens sistemáticas, pelo que, em 1991, foi desenvolvido o sistema da União Europeia para a avaliação de substâncias (EUSES do inglês *European Union System for the Evaluation of Substances*), que sofreu alterações até chegar à versão EUSES 2.0^{28,29}. Este sistema avalia o risco de substâncias químicas na saúde humana e em diferentes ambientes.

A avaliação de risco do EUSES envolve todo o ciclo de vida das substâncias, como também o seu impacto ambiental. O sistema é composto por três fases: avaliação da exposição, avaliação dos efeitos e a caracterização de risco. A avaliação da exposição estima a concentração na qual o ser humano e os diferentes compartimentos ambientais estão, ou poderão estar, expostos. Na avaliação dos efeitos é realizado um estudo dos efeitos adversos da substância e uma estimativa da relação entre o nível de exposição de uma substância e a gravidade de um efeito. Por fim, a caracterização de risco é a quantificação da gravidade dos efeitos adversos prováveis no ser humano ou nos diversos ambientes.

O EUSES visa os piores cenários, para evitar a subestimação de potenciais riscos. Por exemplo, para a saúde humana é estimada a probabilidade de ocorrer efeitos adversos tendo em conta a natureza da população potencialmente exposta, incluindo grupos de risco, assim como a natureza e a gravidade dos efeitos. No que se refere à avaliação de risco ambiental, a fragilidade do ecossistema depende das espécies mais sensíveis. Contudo este sistema apresenta algumas limitações, pois não considera fatores como a acidificação, calamidades, eutrofização, aquecimento global, destruição da camada de ozono entre outros. É, portanto, reconhecido que algumas formulações de processo se baseiam em informações limitadas.

Outros modelos foram desenvolvidos a partir do EUSES que permitem efetuar a avaliação de risco de determinadas substâncias químicas com outras funcionalidades, como o ECETOC TRA (*European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals Targeted Risk Assessment*), desenvolvido pelo centro europeu para a ecotoxicologia e toxicologia de químicos^{30,31}, o Chesar (*Chemical Safety Assessment and Reporting*) ferramenta de avaliação de segurança de químicos desenvolvida pela ECHA (*European Chemical Agency*)^{32,33}, easyTRA (*easy Targeted Risk Assessment*) desenvolvida pela REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*)³⁴, e o

FOCUS (*Forum for the Co-ordination of pesticide fate models and their Use*) para a avaliação de pesticidas³⁵, para nomear alguns.

Na Europa, as fragrâncias químicas são autorreguladas maioritariamente por duas organizações, o RIFM (*Research Institute of Fragrance Materials*) e a IFRA (*International Fragrance Association*) uma vez que existe uma escassa regulação governamental de fragrâncias.

O RIFM é responsável por recolher e avaliar a informação de fragrâncias como as suas propriedades físico-químicas, toxicológicas e ecotoxicológicas, de acordo com os padrões e código de conduta da IFRA^{36,37}.

A determinação de propriedades físico-químicas como a pressão de vapor, o coeficiente de partição octanol-água e a solubilidade em água é importante para avaliar o impacto de diversas substâncias no ambiente³⁸.

A pressão de vapor determina a porção que permanece em fase gasosa e a porção que permanece na fase líquida ou sólida. A partir desta propriedade é possível determinar, entre outras, a viscosidade líquida e a entalpia de transição de fase (sublimação/vaporização). Para além de lhe ser atribuído um papel importante na prevenção de fogos e explosões, e no design e otimização de processos de engenharia e de controlo, também é relevante na previsão do impacto ambiental, transporte e distribuição de compostos na água, ar e solo de diversas substâncias^{39,40}.

Relativamente ao parâmetro do coeficiente de partição octanol-água, $\log K_{ow}$, este descreve a distribuição entre a fase aquosa e os constituintes orgânicos dos compartimentos ambientais (terrestre e aquático), fornecendo, assim, informação sobre a hidrofobicidade de um composto. Esta informação é por sua vez, usada para prever a toxicidade não reativa, a solubilidade em água, o fator de bioconcentração e o coeficiente de partição entre o solo e água⁴¹. O coeficiente de partição octanol-água revela-se, assim, um bom indicador de bioacumulação de determinados compostos em organismos e cadeias alimentares⁴⁰. Este coeficiente permite também prever o impacto ambiental de compostos orgânicos^{42,43}.

Quanto à solubilidade em água, esta é definida, como a concentração de uma substância química dissolvida em água, quando esta está em contato e em equilíbrio com a substância pura. Este parâmetro permite conhecer o impacto ambiental e transporte de um composto, como também os possíveis efeitos nos seres vivos⁴⁰.

Para um vasto número de fragrâncias, as propriedades mencionadas são muitas vezes estimadas devido à limitada disponibilidade de resultados experimentais. De modo a combater a falta de dados experimentais, organizações como a OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*), e a ECHA (*European*

Chemicals Agency) têm trabalhado ativamente para desenvolver abordagens e metodologias que permitam avaliar o risco potencial de substâncias químicas na saúde humana e nos compartimentos ambientais, tais como os modelos QSAE (*Quantitative Structure-Activity-Relationships*) e o agrupamento de substâncias⁴⁴⁻⁴⁶.

De uma forma geral, estas abordagens permitem prever o impacto ambiental das substâncias com base na sua estrutura molecular, proporcionando, por isso, vantagens como a redução de custo e tempo, e servem de alternativa aos testes animais, recentemente proibidas na União Europeia⁴⁷. Contudo, a semelhança estrutural não é suficiente para conferir propriedades comparativas, considerando que por vezes, os compostos exibem um comportamento anómalo relativamente aos seus análogos.

Por esta razão, é imperativo preencher e expandir a falta de informação experimental termodinâmica e/ou melhorar a sua precisão, para melhor avaliar o impacto das fragrâncias químicas no ambiente.

1.5 Compostos estudados

Este trabalho de doutoramento focou-se, essencialmente, em duas famílias de fragrâncias, os derivados do antranilato e do cinamato. Estes compostos são de especial interesse em algumas indústrias devido aos seus odores que suscitam uma agradável sensação, sendo genericamente utilizados em produtos de higiene pessoal, cosméticos e de limpeza⁴⁸⁻⁵⁵. Alguns dos compostos estudados podem ser utilizados como repelentes de aves⁵⁶⁻⁵⁹ e/ou de insetos⁶⁰⁻⁶⁵ e no tratamento contra a depressão⁶⁶. Outros podem ser aplicados na produção de protetores solares⁶⁷, na síntese de moléculas a serem utilizadas em tintas e produtos farmacêuticos⁶⁸⁻⁷³. Estes compostos também podem apresentar atividades antibacteriana^{74,75} e antimicrobiana⁷⁶.

A estrutura geral dos derivados do antranilato é constituída por um anel de benzeno com os substituintes éster e amina em posição adjacente. Já os cinamatos são constituídos por um anel de benzeno e um substituinte acrilato. Na figura 1.1 são apresentadas as estruturas moleculares gerais dos compostos estudados, que diferem simplesmente no fragmento R_n , em que $n = 1, 2, 3, 4$ ou 5 , conforme é apresentado na tabela 1.1.

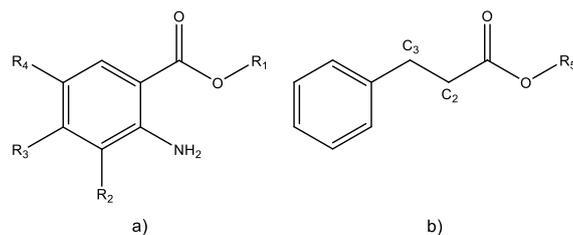


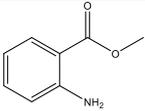
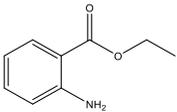
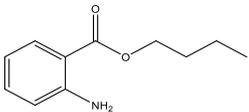
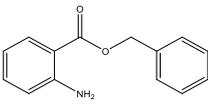
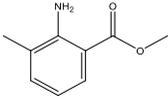
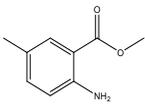
Figura 1.1 – Fórmula de estrutura de compostos derivados do a) antranilato e b) cinamato.

Tabela 1.1 – Lista de compostos experimentalmente estudados e respetivos fragmentos R_n , tendo em conta a figura 1.1.

Compostos estudados	Fragmentos R_n
Antranilato de metilo	$R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
Antranilato de etilo	$R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
Antranilato de butilo	$R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
Antranilato de benzilo	$R_1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$;
3-metilantranilato de metilo	$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = R_4 = \text{H}$;
5-metilantranilato de metilo	$R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = R_3 = \text{H}$, $R_4 = \text{CH}_3$;
5-hidroxiantranilato de metilo	$R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = R_3 = \text{H}$, $R_4 = \text{OH}$;
4,5-dimetoxiantranilato de metilo	$R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = R_4 = \text{OCH}_3$;
<i>Trans</i> -cinamato de metilo	$R_5 = \text{CH}_3$; $C_2 = C_3 = \text{CH}$
Hidroxicinamato de etilo	$R_5 = \text{CH}_2\text{CH}_3$; $C_2 = C_3 = \text{CH}_2$
<i>Trans</i> -cinamato de etilo	$R_5 = \text{CH}_2\text{CH}_3$; $C_2 = C_3 = \text{CH}$
Cinamato de benzilo	$R_5 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $C_2 = C_3 = \text{CH}$
Cinamato de alilo	$R_5 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; $C_2 = C_3 = \text{CH}$
Cinamato de isobutilo	$R_5 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$; $C_2 = C_3 = \text{CH}$

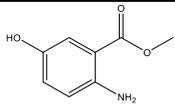
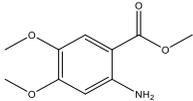
Nas tabelas 1.2 e 1.3 são apresentadas propriedades e características dos derivados de antranilato e do cinamato estudados, respetivamente.

Tabela 1.2 – Algumas propriedades e características dos derivados do antranilato estudados.

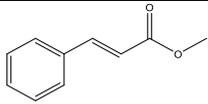
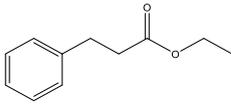
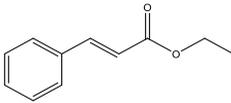
Nome (CAS)	Fórmula de estrutura	Fórmula molecular	Estado físico a $T=298,15\text{ K}$	Ponto de fusão /K	Ponto de ebulição /K	Densidade
Antranilato de metilo (134-20-3)		$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	Líquido	296,15	529,15	$1,168\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁷⁷
Antranilato de etilo (87-25-2)		$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Líquido	288,15	541,15	$1,117\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁷⁸
Antranilato de butilo (7756-96-9)		$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	Líquido	273,15	576,15	$1,070\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁷⁹
Antranilato de benzilo (82185-41-9)		$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	Sólido	351,15	479,15	$1,194\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁸⁰
3-metilantranilato de metilo (22223-49-0)		$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Líquido	300,15	426,15	$1,132\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁸¹
5-metilantranilato de metilo (18595-16-9)		$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Sólido	336,15	544,55	$1,132\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁸²

.../...

Tabela 1.2 (Continuação)

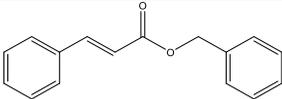
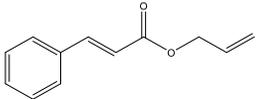
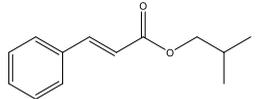
Nome (CAS)	Fórmula de estrutura	Fórmula molecular	Estado físico a $T=298,15$ K	Ponto de fusão /K	Ponto de ebulição /K	Densidade
5-hidroxi-antranilato de metilo (1882-72-0)		$C_8H_9NO_3$	Sólido	433,15	630,55	$1,305 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁸³
4,5-dimetoxiantranilato de metilo (26759-46-6)		$C_{10}H_{13}NO_4$	Sólido	402,15	–	$1,189 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁸⁴

3Tabela 1.3 – Algumas características e propriedades dos derivados do cinamato estudados.

Nome	Fórmula de estrutura	Fórmula molecular	Estado físico a $T=298,15$ K	Ponto de fusão /K	Ponto de ebulição /K	Densidade
<i>Trans</i> -cinamato de metilo (1754-62-7)		$C_{10}H_{10}O_2$	Sólido	307,15	533,15	$1,078 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁸⁵
Hidrocinaurato de etilo (2021-28-5)		$C_{11}H_{14}O_2$	Líquido	–	521,15	$1,013 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁸⁶
<i>Trans</i> -cinamato de etilo (4192-77-2)		$C_{11}H_{12}O_2$	Líquido	283,15	544,15	$1,049 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁸⁷

.../...

Tabela 1.3 (Continuação)

Nome	Fórmula de estrutura	Fórmula molecular	Estado físico a $T=298,15$ K	Ponto de fusão /K	Ponto de ebulição /K	Densidade
Cinamato de benzilo (103-41-3)		$C_{16}H_{14}O_2$	Sólido	307,15	533,15	$1,109 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁸⁸
Cinamato de alilo (1866-31-5)		$C_{12}H_{12}O_2$	Líquido	423,15	–	$1,053 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁸⁹
Cinamato de isobutilo (122-67-8)		$C_{13}H_{16}O_2$	Líquido	–	560,15	$1,003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁹⁰

1.6 Revisão de literatura

Nesta secção é apresentada a revisão de literatura sobre os estudos termoquímicos e termodinâmicos de fragrâncias químicas desenvolvidos até à data.

As fragrâncias assumem diversas formas estruturais, desde simples cadeias de alcanos e alcenos até estruturas cíclicas e aromáticas com grupos funcionais como os ésteres, as cetonas, as aminas e os tióis.

A informação recolhida centra-se essencialmente em grandezas termoquímicas e termodinâmicas de fragrâncias. Assim, nas tabelas 1.7, 1.9, e 1.10 a 1.12 são compiladas as propriedades como a entalpia molar de formação padrão nos estados condensado e gasoso, $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l})$ e $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, respetivamente à temperatura de 298,15 K e propriedades termodinâmicas de transição de fase. Dentro destas últimas estão compreendidas propriedades entre estados condensados (cristal-líquido), como a entalpia de fusão, $\Delta_{\text{cr,l}}^l H_m^\circ(T_{\text{fus}})$, e entre estados condensados e gasoso (cristal-gás e líquido-gás), como a entalpia, entropia e energia de Gibbs de sublimação e vaporização, respetivamente, $\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^\circ$, $\Delta_{\text{cr,l}}^g S_m^\circ$, $\Delta_{\text{cr,l}}^g G_m^\circ$, à temperatura de 298,15 K. O conhecimento destas propriedades é de relevante importância em diversos domínios da indústria química, especialmente no design e controlo de processos^{91,92}. Por esta razão, é essencial o acesso a valores termodinâmicos precisos e confiáveis associados aos mais diversificados compostos, a diversas temperaturas, pressões e fases.

Da pesquisa bibliográfica na base de dados Scopus, verifica-se que para esta temática os autores que mais publicaram foram, fundamentalmente, Verevkin⁹³⁻⁹⁷, Monte⁹⁸, Fulem¹⁰⁴⁻¹¹², Ribeiro da Silva^{113,114}, Chickos¹¹⁵⁻¹³⁴, Bauer-Brandl¹³⁵ Ribeiro da Silva¹³⁶⁻¹³⁸ e Růžička¹³⁹ e todos os seus colaboradores, respetivamente. Os estudos desenvolvidos por Ribeiro da Silva, Ribeiro da Silva e Monte, incidem, essencialmente, sobre derivados do benzoato e da acetofenona com propriedades fragrantas. Estes autores utilizaram técnicas calorimétricas, desde a calorimetria de combustão¹⁴⁰, a microcalorimetria Calvet¹⁴¹ e a calorimetria diferencial de varrimento (DSC do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), assim como técnicas de medição de pressão de vapor, como o método de efusão de Knudsen¹⁴² e o método estático¹⁴³. Fulem desenvolveu essencialmente estudos termodinâmicos contemplando fragrâncias de derivados de ésteres, álcoois e cetonas, recorrendo para isso a técnicas como o DSC e o método estático^{144,145}. Os estudos desenvolvidos por Chickos versaram sobre fragrâncias de derivados de acetatos, lactonas, ésteres e ainda compostos de estrutura linear utilizando essencialmente técnicas como o DSC e a cromatografia gasosa por recurso ao método de correlação^{146,147}. De uma forma geral, os estudos desenvolvidos

por Fulem e Chickos permitiram a determinação e/ou derivação de entalpias e energia de Gibbs para processos de sublimação ou vaporização.

Na presente revisão de literatura constatou-se que os terpenos assumem um papel preponderante sendo maioritariamente usados como condimentos aromáticos ou fragrâncias devido ao seu aroma, especialmente na indústria do vinho, mas também na indústria farmacêutica na produção de fármacos anticancerígenos^{148,149}. Ainda nesta revisão de literatura verificou-se que os derivados de acetofenonas, benzoatos, lactonas e ácidos gordos também ocupam um papel relevante na indústria das fragrâncias. Alguns destes derivados são utilizados na indústria farmacêutica por conferirem atividades antibacteriana, anticancerígena, antifúngica, anti-inflamatório e antimicrobiana¹⁵⁰⁻¹⁵⁵.

Segue-se uma apresentação dos dados termoquímicos e termodinâmicos de algumas fragrâncias disponíveis na literatura, tendo-se agrupado estas fragrâncias em grupos cíclicos, essencialmente derivados do benzeno, do ciclohexano, do ciclopentano, e de outras moléculas cíclicas estruturalmente mais complexas, e ainda fragrâncias acíclicas derivadas dos alcanos e alcenos com diferentes grupos funcionais.

1.6.1 Derivados do benzeno

Nesta secção são apresentados os dados termoquímicos e termodinâmicos de alguns derivados do benzeno recolhidos na literatura, cujos resultados se encontram compilados na tabela 1.7 (apresentada no final desta secção).

No trabalho desenvolvido por Hoskovec et al.⁹³ foram determinadas as pressões de vapor por cromatografia gasosa (dados de retenção) de diversos compostos voláteis extraídos de plantas, entre eles o *p*-cimeno, timol, anisol, álcool fenílico, salicilato de metilo, fenilacetato de metilo, fenilacetato de etilo e vanilina, cujas fórmulas estruturais são apresentadas na figura 1.2. Neste trabalho foram abordados dois modelos (denominados de original e corrigido) que exprimem a razão do coeficiente de atividade. Através da comparação dos resultados obtidos por estes modelos concluíram que o modelo original, tal como era esperado, obteve uma correlação fraca, apresentando desvios significativos. Por este motivo incorporaram um novo termo empírico a este modelo, relacionado com a entropia de vaporização e o ponto de ebulição, dando origem ao modelo corrigido. Este modelo apresentou melhorias significativas, comparando favoravelmente as correlações existentes, tendo por isso servido como ferramenta para a determinação pressões de vapor para compostos estruturalmente diferentes.

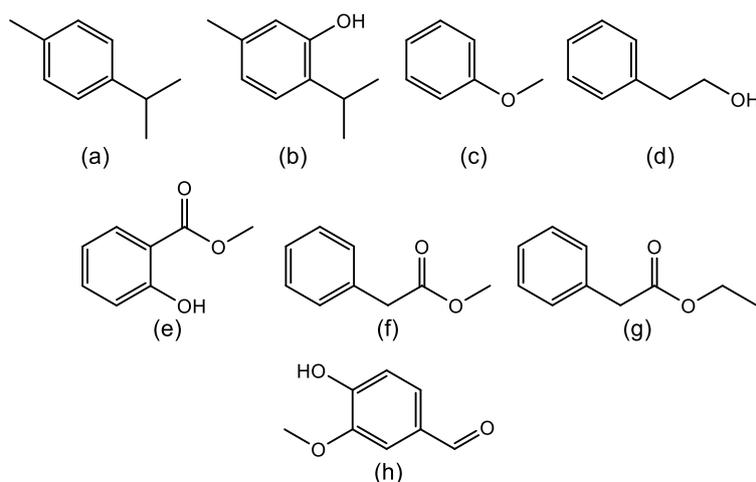


Figura 1.2 – Fórmula estrutural do (a) p-cimeno, (b) timol, (c) anisol, (d) álcool fenílico, (e) salicilato de metilo, (f) fenilacetato de metilo, (g) fenilacetato de etilo e (h) vanilina.

A vanilina é um aldeído fenólico, essencialmente extraída da baunilha, sendo conhecida pelas suas propriedades aromáticas, o que faz com que seja um dos compostos mais lucrativos no mercado dos produtos aromáticos e fragrantes¹⁵⁶⁻¹⁵⁸. Quanto à sua aplicabilidade, a vanilina é amplamente utilizada como ingrediente aromático em produtos alimentares e bebidas e como componente de odor nas indústrias de cosmética, entre outras. Para além de que é possível verificar a presença deste composto em determinados tipos de cortiça, em que serve como antioxidante em alguns vinhos¹⁵⁹.

Almeida et al.⁹⁸ realizaram um estudo experimental e computacional das propriedades termodinâmicas da vanilina. As pressões de vapor nas fases cristalina e líquida da vanilina foram medidas no intervalo de temperatura correspondente a [321,0 – 350,7] K e [324,9 – 382,3] K, respetivamente, utilizando um método estático¹⁴³, baseado em manómetros de diafragma de capacitância. Por recurso ao método de efusão de Knudsen, as pressões de vapor relativas à fase cristalina também foram determinadas no intervalo de temperatura de [303,1 – 325,2] K. A partir dos valores de pressão de vapor obtidos pelos dois métodos foram determinadas as entalpias, entropias e energias de Gibbs molar padrão de sublimação e vaporização, a 298,15 K, à temperatura média e ainda na temperatura do ponto triplo (tabela 1.7). As entalpias de vaporização e de sublimação foram também determinadas por microcalorimetria Calvet. Ainda no âmbito do mesmo estudo foram realizados estudos de calorimetria de combustão em bomba estática a partir dos quais se determinou a entalpia molar de formação padrão ($p^0 = 10^5$ Pa), na fase cristalina, a $T = 298,15$ K. A partir da combinação dos resultados experimentais, calcularam-se a entalpia molar de formação padrão no

estado gasoso, a 298,15 K. Este valor apresenta uma boa concordância com o resultado estimado através de cálculos teóricos, recorrendo ao método G3(MP2)//B3LYP.

Numa primeira fase do estudo, as amostras de vanilina foram analisadas por DSC de modo a detetar eventuais transições de fase que possam ocorrer na fase cristalina e para determinar a temperatura e a entalpia de fusão. Nas análises realizadas não foram detetadas quaisquer transições de fase ou sinais de decomposição nas condições experimentais utilizadas. A entalpia de fusão determinada através da análise DSC foi comparada com os valores determinados por microcalorimetria Calvet e pelo método estático, tendo sido obtidos valores idênticos.

Comparando os resultados obtidos por Hoskovec et al.⁹³ e Almeida et al.⁹⁸, para a entalpia de vaporização da vanilina verifica-se uma diferença de $\sim 12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

O eugenol, cuja formula de estrutura é apresentada na figura 1.3, considerado um monoterpóide, tem propriedades aromáticas e fragrantas. Este composto é componente principal de vários óleos essenciais como o óleo de folha de canela e o óleo de folha de cravo.

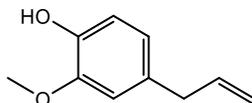


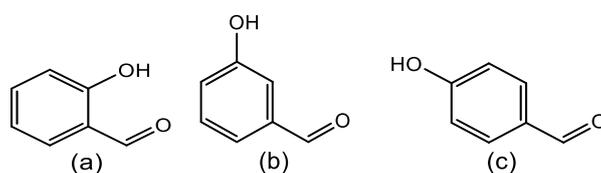
Figura 1.3 – Fórmula de estrutura do eugenol.

Vilas-Boas et al.¹⁰⁴ desenvolveram um estudo sobre o eugenol onde foram determinadas as pressões de vapor e as capacidades caloríficas na fase líquida, assim como a análise do comportamento térmico, recorrendo ao método estático¹⁴⁴, ao calorímetro Tian-Calvet e ao DSC, respetivamente. No estudo do comportamento térmico, entre [183 – 298] K a uma velocidade de aquecimento de $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, identificaram duas formas cristalinas monotrópicamente relacionadas. Na tabela 1.4 são apresentadas as temperaturas e entalpias de transição de fase observadas para o eugenol, em que *i* corresponde à fase inicial e *f* à fase final.

Tabela 1.4 – Temperaturas e entalpias de transição de fase do eugenol¹⁰⁴.

Transição $i \rightarrow f$	$T_{i \rightarrow f} / K$	$\Delta_i^f H_m^o / kJ \cdot mol^{-1}$
vidro \rightarrow líquido	$191,4 \pm 0,3$	-
líquido \rightarrow cristal II	[224 – 226]	$\approx -7,6$
cristal II \rightarrow cristal I	[233 – 240]	≈ -6
cristal II \rightarrow líquido	$244,6 \pm 0,3$	$8,4 \pm 0,3$
cristal I \rightarrow líquido	$261,8 \pm 0,3$	$17,0 \pm 0,5$

Os isómeros *o*-hidroxibenzaldeído, *m*-hidroxibenzaldeído e *p*-hidroxibenzaldeído (formula de estrutura apresentada na figura 1.4) são vastamente utilizados como matéria-prima em várias indústrias como a química, farmacêutica, agroquímica, fragrâncias, tintas, entre outras. O *o*-hidroxibenzaldeído pode ser extraído do óleo de cássia e de óleos essenciais de algumas plantas Spirea. Este composto é um componente aromático característico dos grãos de trigo sarraceno¹⁶⁰. Devido ao seu odor, o *o*-hidroxibenzaldeído é utilizado em perfumes e na síntese da cumarina, sendo esta o constituinte principal em condimentos aromáticos, sabonetes e fragrâncias. Quanto ao isómero *m*-hidroxibenzaldeído, este é um precursor essencial para a produção de 5,10,15,20-tetraquis(3-hidroxifenil)porfirina, usada na síntese da clorina^{161,162}. No que se refere ao *p*-hidroxibenzaldeído, à semelhança do isómero *o*-hidroxibenzaldeído, este serve como agente aromático e é utilizado como intermediário de modo a criar diversos tipos de produtos químicos para as mais diversas áreas (farmacêutica, tintas, têxteis, químicos agrícolas, odores, cosmética e galvanoplastia)^{163,164}.

Figura 1.4 – Fórmulas de estrutura do (a) *o*-hidroxibenzaldeído, (b) *m*-hidroxibenzaldeído e (c) *p*-hidroxibenzaldeído.

Almeida e Monte⁹⁹ determinaram as pressões de vapor de sublimação e vaporização a diferentes temperaturas dos três isómeros do hidroxibenzaldeído, utilizando os métodos estáticos e de efusão de Knudsen.

Os resultados obtidos, através das técnicas mencionadas, permitiram a determinação de entalpias e entropias molares de sublimação e vaporização padrão, a 298,15 K, à temperatura média, e ainda na temperatura do ponto triplo (tabela 1.7).

O estudo do comportamento térmico dos três isômeros do hidroxibenzaldeído e a determinação das respectivas temperaturas e entalpias de fusão foram realizadas por DSC. Não foram detetadas quaisquer transições na fase cristalina ou sinais de decomposição para *o*-hidroxibenzaldeído, *m*-hidroxibenzaldeído e *p*-hidroxibenzaldeído, nas respectivas condições experimentais [173 – 293] K, [173 – 393] K e [173 – 413] K.

A estabilidade termodinâmica relativas entre os três isômeros para as diferentes fases foi realizada recorrendo aos parâmetros de $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l,g})$ e $\Delta_f G_m^\circ(\text{cr,l,g})$ (tabela 1.7). Assim, a ordem decrescente de estabilidade para a $\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$ e para a $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, tendo em conta a incerteza experimental, é de *orto* < *meta* \approx *para*. A maior estabilidade do isômero *orto* nesta fase deve-se à ligação intramolecular OH...O que existe entre os grupos hidroxilo e formilo. As sequências dos valores de $\Delta_f G_m^\circ$ e $\Delta_f H_m^\circ$ nas fases condensadas são *orto* \approx *para* < *meta* para $\Delta_f G_m^\circ$, enquanto que para $\Delta_f H_m^\circ$ a sequência é *para* < *orto* \approx *meta*. Para a fase cristalina, as sequências para os valores de $\Delta_f G_m^\circ(\text{cr})$ e $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ são *para* < *orto* \approx *meta* e *para* < *meta* < *orto*, respetivamente.

Alguns derivados alquilo da acetofenona, como é o caso da *p*-metilacetofenona (formula de estrutura apresentada na figura 1.5) são usados como ingredientes fragrantes nos sabões¹⁶⁵.

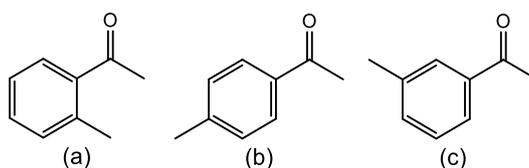


Figura 1.5 – Fórmula de estrutura de (a) *o*-metilacetofenona, (b) *p*-metilacetofenona, e (c) *m*-metilacetofenona.

Amaral et al.¹¹³ determinaram as entalpias molares de formação padrão, na fase condensada para a *o*-metilacetofenona e a *p*-metilacetofenona, a partir das entalpias de formação no estado condensado e de vaporização, obtidas por calorimetria de combustão e microcalorimetria Calvet, respetivamente (tabela 1.7). As entalpias de formação em fase gasosa obtidas foram analisadas, tendo-se calculado os incrementos energéticos para a metilação da acetofenona. Estes incrementos foram posteriormente comparados com os incrementos obtidos para a metilação de derivados do ácido benzóico e da benzofenona. Nesta análise não foi detetada qualquer relação entálpica entre os grupos metilo e os grupos funcionais nas posições *orto*, *meta* e *para* nas acetofenonas, relativamente às relações verificadas nos ácidos benzóicos ou

benzofenonas. Ainda neste trabalho foi possível concluir que as entalpias de isomerização do grupo metilo nas posições *orto meta* e *para* para as metilacetofenonas são similares às relatadas na literatura para as metilbenzofenonas e ácidos metilbenzóicos^{166,167}, tendo em conta as incertezas experimentais associadas.

De acordo com os autores, a análise das $\Delta_f H_m^\circ(g)$ dos três isómeros metilados da benzofenona e do ácido benzoico, revela um aumento na estabilidade dos isómeros nas posições a partir de *orto*, que se faz seguir por *meta* e termina em *para*. A presença de um grupo metilo na posição *orto* tem um efeito desestabilizador devido à interação estérea entre os dois substituintes.

No trabalho desenvolvido por Temprado et al.¹¹⁶ que visou medir as pressões de vapor, por cromatografia gasosa, de dois tautómeros, a 2,4-pentanodiona e a (Z)-4-hidroxipent-3-en-2-ona, também foram estudados os seguintes compostos: *o*-hidroxiacetofenona, salicilato de metilo, salicilato de etilo, *p*-hidroxiacetofenona, e 4-hidroxibenzoato de metilo (cujas fórmulas estruturais são apresentadas na figura 1.6). Os valores experimentais obtidos encontram-se compilados na tabela 1.7.

De realçar que, o valor obtido para a entalpia de vaporização, a 298,15 K, para o salicilato de metilo, no trabalho de Temprado et al.¹¹⁶ apresenta uma diferença de $\sim 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ comparativamente com o valor obtido por Hoskovec et al.⁹³.

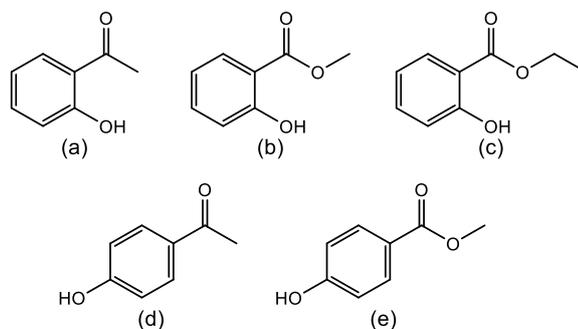


Figura 1.6 – Fórmula de estrutura de (a) *o*-hidroxiacetofenona, (b) salicilato de metilo, (c) salicilato de etilo, (d) *p*-hidroxiacetofenona, e (e) 4-hidroxibenzoato de metilo.

A acetofenona e os seus derivados são usados como ingredientes na produção de substâncias fragrantes e na produção de resinas¹⁶⁸⁻¹⁷⁰.

Alguns derivados da acetofenona foram objeto de estudo nos trabalhos desenvolvidos por Amaral et al.¹¹⁴ e Almeida e Monte¹⁰⁰.

No primeiro estudo mencionado foram estudadas as propriedades termoquímicas dos isómeros da metoxiacetofenona (cuja fórmula estrutural é apresentada na figura 1.7), para isso foram realizados ensaios calorimétricos utilizando

a calorimetria de combustão de bomba estática e a microcalorimetria Calvet. Assim, neste trabalho foram determinados valores da $\Delta_f H_m^\circ(g)$ para os três isómeros metoxiacetofenona utilizando os valores de $\Delta_f H_m^\circ(cr,l)$ e $\Delta_{cr,l}^g H_m^\circ$ (tabela 1.7). Adicionalmente, as $\Delta_f H_m^\circ(g)$ foram estimadas através de duas metodologias diferentes, utilizando o esquema empírico de Cox e a metodologia computacional, o que permitiu avaliar a estabilidade relativa dos isómeros estudados. Na metodologia computacional foram utilizados dois métodos o B3LYP e o G3, cujos resultados experimentais são apresentados na tabela 1.5. Os valores estimados pelo esquema de Cox são concordantes com os valores experimentais. Os autores concluíram que os resultados obtidos pelo método G3 suportam os resultados experimentais, enquanto que o método B3LYP ofereceu estimativas mais afastadas para os três isómeros de metoxiacetofenona. Os resultados obtidos permitiram concluir que o *p*-metoxiacetofenona é o isómero entalpicamente mais estável e o *o*-metoxiacetofenona o menos estável.

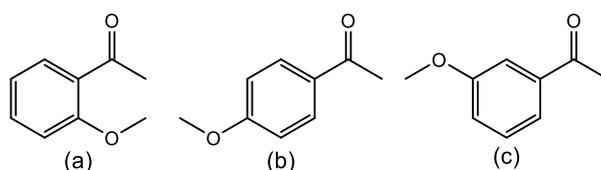


Figura 1.7 – Fórmula estrutural de (a) *o*-metoxiacetofenona, (b) *p*-metoxiacetofenona e (c) *m*-metoxiacetofenona.

Tabela 1.5 – Valores de entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa, obtidos através dos métodos B3LYP e G3¹¹⁴.

Composto	$\Delta_f H_m^\circ(g) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
	B3LYP ^{a, b}	G3 ^c
<i>o</i> -metilacetofenona	-221,7 ± 11,2	-228,6 ± 21,5
<i>m</i> -metilacetofenona	-232,0 ± 11,2	-236,7 ± 21,8
<i>p</i> -metilacetofenona	-238,8 ± 12,1	-240,9 ± 21,5

^a A base utilizada foi 6-31G(d).

^b A incerteza citada corresponde à incerteza expandida, obtida através da multiplicação do desvio padrão da média para 12 reações de trabalho e um fator de expansão de $k = 2,20$, para 11 graus de liberdade, que define um intervalo de confiança de 95 %.

^c A incerteza citada corresponde à incerteza expandida, obtida através da multiplicação do desvio padrão da média para 22 reações de trabalho e um fator de expansão de $k = 2,08$, para 21 graus de liberdade, que define um intervalo de confiança de 95 %.

O estudo termofísico realizado por Almeida e Monte¹⁰⁰, centrou-se nos isómeros acetoxiacetofenona (cujas fórmulas de estrutura são apresentadas na figura 1.8) e na

p-metoxiacetofenona (figura 1.7 b). As pressões de vapor das fases condensadas (cristalina e/ou líquida) para os três isómeros acetoxiacetofenona e para o *p*-metoxiacetofenona foram medidas por recurso aos métodos estáticos e de fusão de Knudsen. A partir dos resultados obtidos foi possível calcular as entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e vaporização padrão, a determinadas temperaturas. Ainda no mesmo estudo, determinaram-se as temperaturas e entalpias de fusão e identificaram-se transições cristal-cristal utilizando a técnica de DSC. Para os isómeros *o*-acetoxiacetofenona e *p*-metoxiacetofenona não foram observadas quaisquer transições na fase cristalina a temperaturas inferiores às respetivas temperaturas de fusão. No entanto, para os compostos *m*-acetofenona e *p*-acetoxiacetofenona observou-se a existência de uma transição cristal-cristal reversível a cerca de 8 K e 14 K da temperatura de fusão, respetivamente. De realçar, que este estudo permitiu estender a aplicabilidade do método de estimativa de entalpias de sublimação e pressão de vapor para derivados do benzeno¹⁷¹ com substituintes acetoxi e acetilo.

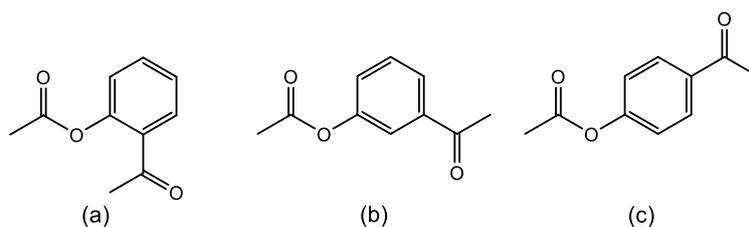


Figura 1.8 – Fórmula estrutural de (a) *o*-acetoxiacetofenona, (b) *p*-acetoxiacetofenona e (c) *m*-acetoxiacetofenona.

As pressões de vapor para as fases condensadas dos compostos *p*-metilbenzoato de metilo e *p*-(dimetilamino)benzoato de metilo (fórmulas de estrutura apresentadas na figura 1.9), foram medidas utilizando os métodos estático e de efusão de Knudsen por Almeida e Monte¹⁰¹. Os resultados obtidos para cada composto permitiram determinar as entropias e entalpias molares de sublimação e vaporização padrão apresentadas na tabela 1.7. Para os mesmos compostos foi analisado o comportamento térmico por DSC. Os valores obtidos foram comparados com os valores derivados das medições de pressões de vapor. Ainda no mesmo estudo foram calculadas as entalpias das ligações intermoleculares de hidrogénio O-H...O, na fase cristalina, dos ácidos benzoicos substituídos.

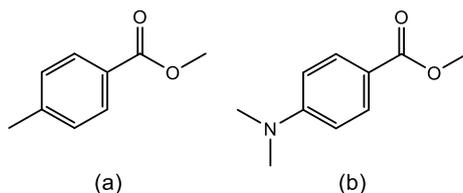


Figura 1.9 – Fórmula estrutural de (a) *p*-metilbenzoato de metilo e (b) *p*-(dimetilamino)benzoato.

As propriedades termodinâmicas do *p*-hidroxibenzoato de metilo e do *p*-metoxibenzoato de metilo (fórmulas de estrutura apresentadas na figura 1.10) foram determinadas por Almeida et al.¹⁰²

Os *p*-hidroxibenzoatos (parabenos) são ésteres de ácidos *p*-hidroxibenzóicos utilizados como conservantes antimicrobianos numa vasta gama de produtos de consumo diário (cosméticos, alimentares, higiene pessoal, entre outros) e na síntese de fármacos¹⁷². O *p*-metoxibenzoato de metilo, presente em algumas espécies de cogumelos e no mel^{173,174} é frequentemente utilizado como um componente aromático na indústria alimentar e como fragrância na indústria de perfumes¹⁷⁵⁻¹⁷⁷

As pressões de vapor das fases cristalina e líquida do *p*-hidroxibenzoato de metilo e do *p*-metoxibenzoato do metilo foram medidas no intervalo de temperaturas [338,9 – 423,7] K e [292,0 – 355,7] K, respetivamente, usando o método estático baseado em manómetros de capacitância. As pressões de vapor da fase cristalina para o primeiro composto mencionado também foram medidas utilizando o método de efusão de Knudsen, para o intervalo de temperaturas de [323,1 – 345,2] K. Estes resultados permitiram a determinação de entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de vaporização, a 298,15 K, (tabela 1.7) e a elaboração de um diagrama de fases (p, T).

As energias mássicas de combustão dos dois compostos foram obtidas por calorimetria de combustão em bomba estática, permitindo, assim, o cálculo das entalpias molares de formação padrão, nas fases cristalina e gasosa (tabela 1.7).

Adicionalmente foram realizados estudos computacionais com objetivo de estimar as $\Delta_f H_m^\circ(g)$. Para isso foram usados dois métodos computacionais o B3LYP e o G3. Os valores experimentais e teóricos apresentam uma boa concordância conforme apresentado nas tabelas 1.6 e 1.7.

A estabilidade termodinâmica dos dois compostos, nas condições padrão à temperatura de 298,15 K, foi avaliada tendo em conta os valores das energias de Gibbs molar de formação padrão, nas fases cristalina e gasosa (tabela 1.7). Os resultados revelam que o *p*-hidroxibenzoato de metilo é mais estável do que *p*-metoxibenzoato de metilo, nas fases cristalina e gasosa. Na fase gasosa, a maior estabilidade do

p-hidroxibenzoato de metilo deve-se principalmente à diferença entre os valores entrópicos dos dois compostos. Na fase cristalina do *p*-hidroxibenzoato de metilo verifica-se que a influência entálpica é dominante, como consequência da ligação intermolecular de hidrogénio de O-H...O.

Tabela 1.6 – Valores de entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa, obtidos através dos métodos B3LYP e G3¹⁰².

Composto	$\Delta_f H_m^\circ(g) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
	B3LYP ^{a, b}	G3 ^b
<i>p</i> -hidroxibenzoato de metilo	-453,9 ± 4,0	-457,1 ± 4,9
<i>p</i> -metoxibenzoato de metilo	-430,8 ± 4,5	-432,7 ± 4,8

^a A base utilizada foi 6-31G(d).

^b A incerteza citada corresponde à incerteza expandida, obtida através da multiplicação do desvio padrão da média para 5 reações de trabalho e um fator de expansão de $k = 2,78$, para 4 graus de liberdade, que define um intervalo de confiança de 95 %.

^c A incerteza citada corresponde à incerteza expandida, obtida através da multiplicação do desvio padrão da média para 6 reações de trabalho e um fator de expansão de $k = 2,57$, para 5 graus de liberdade, que define um intervalo de confiança de 95 %.

O trabalho realizado por Perlovich¹³⁵ também se focou no estudo de derivados parabenos, nomeadamente, o *p*-hidroxibenzoato de metilo, o *p*-hidroxibenzoato de etilo, o *p*-hidroxibenzoato de propilo e o *p*-hidroxibenzoato de butilo (figura 1.10). Para estes compostos foram medidas as pressões de vapor, em função da temperatura a partir das quais foram calculadas as respetivas entalpias de sublimação. Esta propriedade permitiu ainda estimar as entalpias de vaporização para estes compostos, a partir dos respetivos valores das entalpias de fusão (tabela 1.7). Adicionalmente, neste estudo também se determinaram as funções termodinâmicas de solvatação de moléculas em água e em vários álcoois.

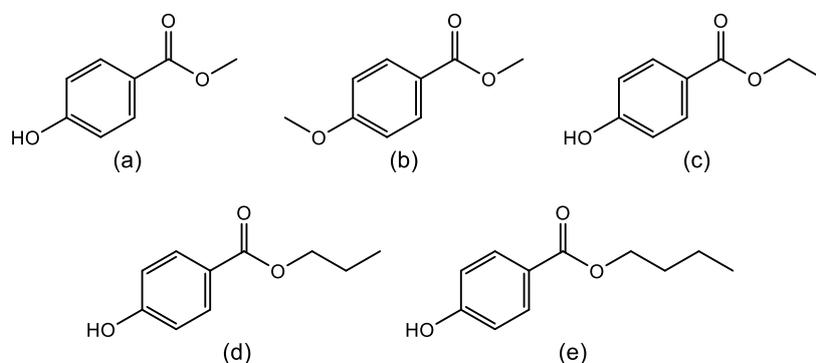


Figura 1.10 – Fórmulas de estrutura de (a) *p*-hidroxibenzoato de metilo, (b) *p*-metoxibenzoato de metilo, (c) *p*-hidroxibenzoato de etilo, (d) *p*-hidroxibenzoato de propilo e (e) *p*-hidroxibenzoato de butilo.

Gobble e Chickos¹¹⁷ determinaram as entalpias de vaporização de alcanos, ésteres alifáticos e ftalatos dialquílicos através de dois métodos envolvendo a cromatografia gasosa. Um dos métodos refere-se ao método de correlação sendo que o outro utiliza tempo de retenção de acordo com o protocolo descrito por Hamilton¹⁷⁸. Os resultados das entalpias de vaporização e pressões de vapor a 298,15 K foram posteriormente comparados atendendo aos grupos funcionais presentes (resultados apresentados na tabela 1.7). A previsão e a exatidão dos resultados obtidos reforçam a importância da seleção de substâncias padrão adequadas independentemente do método de cromatografia gasosa escolhido. Os autores depararam que a qualidade dos resultados é muito melhor quando o grupo funcional das substâncias padrão se assemelha com o dos compostos em estudo. No método de cromatografia gasosa por tempo de retenção verificou-se uma dispersão considerável de resultados. Esta dispersão está relacionada com a utilização de uma única substância padrão para cada cálculo, uma vez que quando se considera a média em ocasiões que são usadas mais do que uma substância padrão não se observa tal dispersão. De uma forma geral, verificou-se que ambos os métodos foram capazes de reproduzir pressões de vapor para os compostos estudados dentro da ordem de grandeza, independentemente das substâncias padrão utilizadas.

Num outro trabalho realizado por Gobble et al.¹¹⁸ foram determinadas pressões de vapor (para uma vasta gama de temperaturas) e entalpias de vaporização, fusão e sublimação de um conjunto de dialquilbenzenodicarboxilatos por cromatografia gasosa pelo método de correlação. As pressões de vapor do ftalato de dibutilo foram determinadas pelo método de transpiração. Este trabalho incluiu o estudo do ftalato de dimetilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo e o ftalato de bis(2-etilhexilo), cujas fórmulas estruturais são apresentadas na figura 1.11.

Rohác et al.¹³⁹ desenvolveu um estudo no qual foram realizadas medições de pressões de vapor, em fase líquida, para o ftalato de dietilo (figura 1.11) que, por sua vez, permitiram calcular a entalpia de vaporização. Para isso, foram utilizados métodos como a ebuliometria comparativa, e o de efusão de Knudsen. Um microcalorímetro diferencial do tipo Calvet foi também utilizado de modo a determinar a entalpia de vaporização do ftalato de dietilo. A partir dos resultados obtidos os autores desenvolveram correlações simultâneas da pressão de vapor, entalpia de vaporização e da diferença entre a capacidade calorífica do gás ideal e as fases líquida ou sólida, de modo a obter parâmetros das equações de Cox e Antoine que têm em conta o equilíbrio sólido-vapor, num intervalo de temperatura compreendido entre [220 – 270] K, e o equilíbrio líquido-vapor entre [270 – 520] K. Estas correlações permitiram derivar as

pressões de vapor e as entalpias de vaporização à temperatura do ponto triplo, 269,92 K, à temperatura referência, 298,15 K, e à temperatura de ebulição normal, 570,50 K.

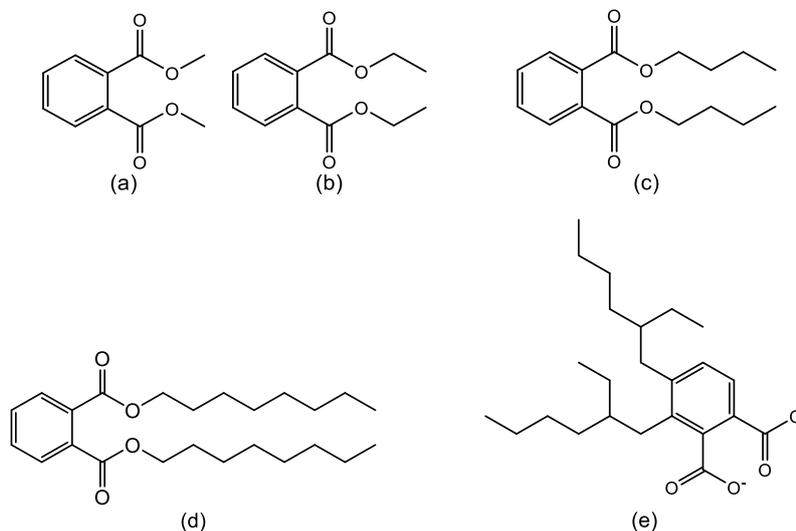


Figura 1.11 – Fórmulas de estrutura de (a) ftalato de dimetilo, (b) ftalato de dietilo, (c) ftalato de dibutilo, (d) ftalato de dioctilo e (e) ftalato de bis(2-etilhexil).

Almeida e Monte¹⁰³ recorreram aos métodos estático e de efusão de Knudsen para determinar as pressões de vapor das fases condensadas de ésteres metílicos de três ácidos aminobenzóicos, nomeadamente o *o*-aminobenzoato de metilo, *m*-aminobenzoato de metilo e *p*-aminobenzoato de metilo (figura 1.12).

No que se refere à aplicabilidade destes compostos, *o*-aminobenzoato de metilo é usado como agente aromático em doces, gelados, refrigerantes, gelatinas e fármacos, e como agente fragrante em perfumes^{179,180}. O isómero *m*-aminobenzoato de metilo é usado na indústria farmacêutica, como ligante de recetores com propriedades farmacológicas, e na indústria textil, de modo a tingir as fibras de celulose com corantes azo insolúveis em água¹⁸¹. O *p*-aminobenzoato de metilo pertence à classe do ácido *p*-aminobenzoico, que se trata de um produtor bacteriano¹⁸².

O estudo experimental envolveu a determinação das pressões de vapor do *o*-aminobenzoato de metilo na fase cristalina para o intervalo de temperatura [285,4 – 369,5] K. Quanto aos isómeros *m*-aminobenzoato de metilo e *p*-aminobenzoato de metilo, as pressões de vapor em fases cristalina e líquida foram medidas no intervalo de [308,9 – 376,6] K, e [332,9 – 428,0] K, respetivamente. Para o *p*-aminobenzoato de metilo também foram medidas as pressões de vapor, em fase cristalina, recorrendo ao método de efusão de Knudsen, no intervalo de temperatura [319,1 – 341,2] K. Para o *o*-aminobenzoato de metilo não foi possível obter medições confiáveis, em fase

crystalina, devido ao estreito intervalo de pressões mensuráveis inferiores ao ponto triplo. A partir das pressões de vapor foram derivadas as entalpias e entropias molar de sublimação e vaporização padrão. Ainda para este conjunto de compostos foram determinadas as temperaturas e as entalpias de fusão por recurso ao DSC. Não foi detetada qualquer transição cristalina, na gama de temperaturas compreendida entre 281 K, para o isómero *o*-aminobenzoato, e 298 K, para os outros dois isómeros, até às respetivas temperaturas de fusão.

Os resultados obtidos permitiram estimar a entalpia da ligação intermolecular de hidrogénio (N-H...O), na fase cristalina, do *p*-aminobenzoato de metilo. Atendendo aos resultados obtidos, os autores estabeleceram correlações entre as temperaturas de fusão e as entalpias e energias de Gibbs de sublimação para compostos homólogos de benzeno, benzoatos de metilo e ácidos benzoicos.

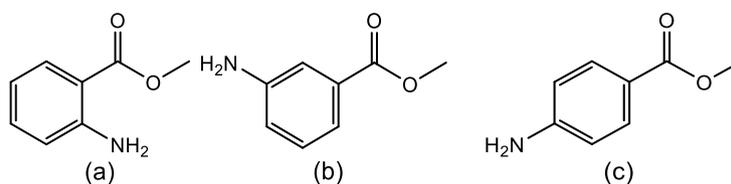


Figura 1.12 – Fórmula de estrutura de (a) *o*-aminobenzoato de metilo, (b) *m*-aminobenzoato de metilo e (c) *p*-aminobenzoato de metilo.

Ledo et al.¹³⁶ determinou a entalpia de formação, em fase gasosa, para o 2-aminobenzoato de etilo e para o 3-aminobenzoato de etilo (figura 1.13). Para esse efeito foram utilizadas técnicas calorimétricas como a calorimetria de combustão de bomba estática e a microcalorimetria Calvet, que permitiram a determinação das entalpias molares de formação padrão, na fase líquida, e as entalpias molares de vaporização padrão, respetivamente, dos compostos mencionados. Ambos os compostos foram purificados através de destilação fracionada a pressão reduzida e armazenados em atmosfera de azoto antes de serem submetidos aos estudos calorimétricos.

Estudos computacionais, foram desenvolvidos paralelamente ao trabalho experimental, de modo a estimar as entalpias de formação na fase gasosa para os isómeros. O efeito energético associado à troca da posição do substituinte amino no anel benzeno foi avaliado e comparado a outros compostos de estrutura similar, verificando-se uma consistência nos incrementos entálpicos.

No que se refere à aplicabilidade destes compostos, o 2-aminobenzoato de etilo é uma das substâncias que oferece um aroma intenso aos vinhos Burgundy Pinot Noir¹⁸³.

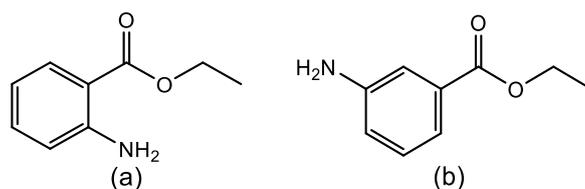


Figura 1.13 – Fórmula de estrutura de (a) 2-aminobenzoato de etilo, e (b) 3-aminobenzoato de etilo.

Vasilsova et al.⁹⁴ determinaram as propriedades termodinâmicas de misturas binárias de solutos com pontos de ebulição elevados, como o benzoato de etilo e a benzilamina (figura 1.14), num líquido-iónico, (o 1-metil-3-etilimidazóliobis(trifluorometilsulfonil)imida), recorrendo ao método de transpiração, em que foram realizadas medições de equilíbrio líquido-vapor entre 298 K e 318 K.

As pressões de vapor para o benzoato de etilo foram determinadas permitindo calcular a entalpia de vaporização (tabela 1.7) como também o coeficiente de atividade deste no líquido-iónico.



Figura 1.14 – Fórmulas estruturais de (a) benzoato de etilo e (b) benzilamina.

Uma série de ésteres, entre os quais o cinamato de etilo, o acetato de fenetilo, o propionato de fenetilo, o butirato de fenetilo e o hexanoato de fenetilo (figura 1.15) foram objeto de estudo num dos trabalhos publicado por Kozlovskiy et al.¹¹⁹. As pressões de vapor dos compostos mencionados foram determinadas no intervalo compreendido entre 298,15 K até a temperatura de ebulição, utilizando a cromatografia gasosa.

O grau de pureza dos compostos não apresenta ser um obstáculo, uma vez que a cromatografia gasosa separa as impurezas. Esta característica é um traço apelativo desta técnica, uma vez que permite avaliar as propriedades do componente puro das substâncias impuras.

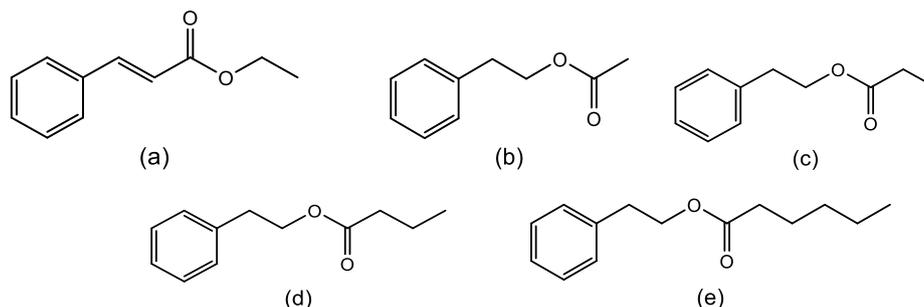


Figura 1.15 – Fórmulas de estrutura de (a) cinamato de etilo, (b) acetato de fenetila, (c) propionato de fenetilo, (d) butirato de fenetila e (e) hexanoato de fenetila.

Ribeiro da Silva et al.¹³⁶ realizou um estudo termodinâmico de três isómeros, o picolinato de metilo, o nicotinato de metilo e o isonicotinato de metilo (figura 1.16). Neste estudo foram determinadas as $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, \text{l})$ utilizando a calorimetria de combustão de bomba estática. A partir das pressões de vapor obtidas pelo método estático derivou-se a $\Delta_f^g H_m^\circ$ para os três isómeros e a $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^\circ$ para o picolinato de metilo e o nicotinato de metilo. Utilizando a microcalorimetria Calvet foram determinadas as $\Delta_f^g H_m^\circ$ para o picolinato de metilo e o isonicotinato de metilo. A $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^\circ$ para o isonicotinato de metilo foi calculada através da soma das entalpias de fusão e vaporização (resultados apresentados na tabela 1.7).

O comportamento térmico dos compostos foi avaliado por DSC que permitiu determinar as temperaturas e entalpias molares de fusão. Esta avaliação não detetou quaisquer transições sólido-sólido para os três isómeros, nos intervalos de temperatura considerados. Dos resultados experimentais obtidos foram calculadas as $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, a 298,15 K, dos três isómeros. Por fim, os resultados das $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ obtidos foram comparados com resultados disponíveis na literatura para os isómeros de ácidos carboxílicos de piridina, acetilpiridina, como também para os isómeros do ácido benzoico, o acetilbenzeno e o metilbenzoato, que permitiu avaliar os incrementos entálpicos associados aos grupos funcionais $-\text{COOH}$, $-\text{COCH}_3$ e $-\text{COOCH}_3$ nas moléculas da piridina e do benzeno. Desta análise, os autores verificaram uma tendência e ordens de grandeza similares em relação às variações relativas da $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ de isómeros de derivados da piridina em comparação com os homólogos derivados do benzeno.

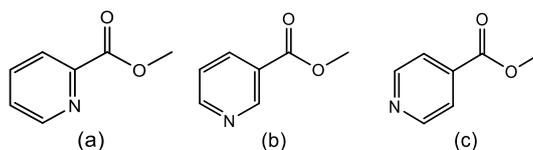


Figura 1.16 – Fórmula estrutural de (a) picolinato de metilo, (b) nicotinato de metilo e (c) isonicotinato de metilo.

As entalpias de vaporização e de fusão da acetanilida e de alguns dos seus derivados, cujas fórmulas de estrutura são apresentadas na figura 1.17, foram determinadas por Umnanant e Chickos¹²⁰, através da cromatografia gasosa e DSC, respetivamente. As entalpias de sublimação para esses compostos foram calculadas através da combinação das propriedades entálpicas medidas, depois de ajustadas para a temperatura de 298,15 K. Como todos os compostos são sólidos a 298,15 K, as entalpias de vaporização a esta temperatura são associadas à fase líquida subarrefecida, e devem ser, portanto, consideradas como propriedades termodinâmicas hipotéticas. As entalpias de sublimação calculadas através das entalpias de fusão e vaporização a $T = 298,15$ K foram favoravelmente comparadas com os valores disponíveis na literatura.

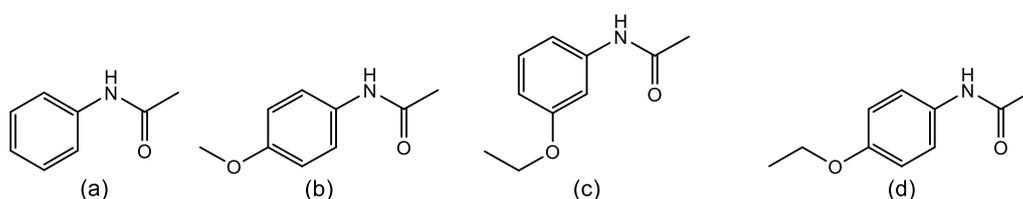


Figura 1.17 – Fórmula estrutural de (a) acetanilida, (b) 4-metilacetanilida, (c) 4-metoxiacetanilida, (d) 3-etoxiacetanilida, e (e) 4-etoxiacetanilida.

Tabela 1.7 – Valores termodinâmicos reportados na literatura, a $T = 298,15$ K, para compostos derivados do benzeno.

Nome (CAS)	Fase	Propriedades termodinâmicas				
		$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l,g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Transição de fase	$\Delta_{\text{cr,l}}^{l,g} H_m^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^g S_m^\circ$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^g G_m^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2-aminobenzoato de etilo (87-25-2)	(l)	$-389,2 \pm 2,8$ (CC) ¹³⁷				
	(g)	$-318,2 \pm 3,1$ (C) ¹³⁷	(l→g)	$71,0 \pm 1,3$ (MC) ¹³⁷	—	—
		$-318,3$ (EC) ¹³⁷				
3-aminobenzoato de etilo (582-33-2)	(l)	$-388,9 \pm 2,1$ (CC) ¹³⁷				
	(g)	$-305,7 \pm 3,0$ (C) ¹³⁷	(l→g)	$83,2 \pm 2,2$ (MC) ¹³⁷	—	—
		$-306,7$ (EC) ¹³⁷				
3-etoxiacetanilida (591-33-3)		—	(l→g)	$94,1 \pm 3,5$ (CG) ¹²⁰		
		—	(cr→g)	$119,2 \pm 3,7$ (C) ¹²⁰	—	—
		—	(cr→l)	$25,1 \pm 1,2$ (DSC) ¹²⁰		
4-etoxiacetanilida (62-44-2)	—	—	(l→g)	$83,6$ (CG) ¹²⁰	—	—
4-metilcetanilida (103-89-9)		—	(l→g)	$86,2 \pm 3,2$ (CG) ¹²⁰		
		—	(cr→g)	$109,4 \pm 3,5$ (C) ¹²⁰	—	—
		—	(cr→l)	$23,2 \pm 1,8$ (DSC) ¹²⁰		

Acrónimos para os métodos utilizados: C – calculado; CC – calorimetria de combustão; CG – cromatografia gasosa; DSC – calorimetria diferencial de varrimento; E – estimado; EC – estudo computacional; MC – microcalorimetria Calvet;

Referências usadas: ¹²⁰ Umnahanant e Chickos; ¹³⁷ Ledo et al.

.../...

Tabela 1.7 (Continuação)

Nome (CAS)	Fase	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l,g})$ / kJ·mol ⁻¹	Propriedades termodinâmicas			
			Transição de fase	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{l,g}} H_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_m^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹
4-metoxiacetanilida (51-66-1)	—	—	(l→g)	92,0 ± 3,4 (CG) ¹²⁰	—	—
			(cr→g)	113,7 ± 3,7 (C) ¹²⁰		
			(cr→l)	21,7 ± 1,8 (DSC) ¹²⁰		
acetanilida (103-84-4)	—	—	(l→g)	82,1 ± 3,0 (CG) ¹²⁰	—	—
			(cr→g)	99,7 ± 3,3 (C) ¹²⁰		
			(cr→l)	17,6 ± 1,2 (DSC) ¹²⁰		
acetato de fenetilo (103-45-7)	—	—	(l→g)	61,3 ± 1,3 (CG) ¹¹⁹	—	—
álcool fenetílico (60-12-8)	—	—	(l→g)	54,55 (CG) ⁹³	—	—
anisol (100-66-3)	—	—	(l→g)	44,31 (CG) ⁹³	—	—
benzoato de etilo (93-89-0)	—	—	(l→g)	61,1 ± 0,3 (MT) ⁹⁴	—	—

Acrónimos para os métodos utilizados: C – calculado; CG – cromatografia gasosa; DSC – calorimetria diferencial de varrimento;

Referências usadas: ⁹³ Hoskovec et al.; ⁹⁴ Vasilova et al.; ¹¹⁹ Kozlovskiy et al.; ¹²⁰ Umnahanant e Chickos;

.../...

Tabela 1.7 (Continuação)

Nome (CAS)	Fase	$\Delta_f H_m^{\circ}(cr,l,g)$ / kJ·mol ⁻¹	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas		
				$\Delta_{cr,l}^{l,g} H_m^{\circ}$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^{g} S_m^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^{g} G_m^{\circ}$ / kJ·mol ⁻¹
butirato de fenetilo (103-52-6)	—	—	(l→g)	69,7 ± 1,4 (CG) ¹¹⁹	—	—
cinamato de etilo (103-36-6)	—	—	(l→g)	70,4 ± 1,4 (CG) ¹¹⁹	—	—
eugenol (97-53-0)	—	—	(l→g)	69,8193 ± 0,2357 (ME) ¹⁰⁴	—	26,8876 ± 0,0063 (ME) ¹⁰⁴
fenilacetato de etilo (101-97-3)	—	—	(l→g)	60,66 (CG) ⁹³	—	—
fenilacetato de metilo (101-41-7)	—	—	(l→g)	57,36 (CG) ⁹³	—	—
ftalato de benzilo e butilo (85-68-7)	—	—	(l→g)	109,8 ± 2,6 (CG) ¹¹⁷ 107,9 ± 0,9 (CG) ¹¹⁷ 106,2 ± 2,4 (CG) ^{118]}	—	—

Acrónimos para os métodos utilizados: CG – cromatografia gasosa; ME – método estático;

Referências utilizadas: ⁹³ Hoskovec et al.; ¹⁰⁴ Vilas-Boas et al.; ¹¹⁷ Goble e Chickos; ¹¹⁸ Goble et al.; ¹¹⁹ Kozlovskiy et al.;

.../...

Tabela 1.7 (Continuação)

Nome (CAS)	Fase	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l,g})$ / kJ·mol ⁻¹	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas		
				$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{l,g}} H_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_m^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹
ftalato bis(2-etilhexilo) (117-81-7)	—	—	(l→g)	116,9 ± 3,8 (CG) ¹¹⁷	—	—
				122,8 ± 3,3 (CG) ¹¹⁷		
				115,9 ± 3,8 (CG) ¹¹⁸		
ftalato de dibutilo (84-74-2)	—	—	(l→g)	92,4 ± 5,1 (CG) ¹¹⁷	—	—
				95,0 ± 1,1 (CG) ¹¹⁸		
				99,3 ± 3,2 (CG) ¹¹⁷		
ftalato de dietilo (84-66-2)	—	—	(l→g)	73,9 ± 10 (CG) ¹¹⁷	—	—
				88,6 ± 3,4 (CG) ¹¹⁷		
				82,09 ± 0,50 (EB,ME,MEK) ¹³⁹		
ftalato de dimetilo (131-11-3)	—	—	(l→g)	87,4 (EB,ME,MEK) ¹³⁹	—	—
				66,4 ± 12 (CG) ¹¹⁷		
				84,2 ± 3,2 (CG) ¹¹⁷		

Acrónimos para os métodos utilizados: CG – cromatografia gasosa; EB – ebulometria; ME – método estático; MEK – método de efusão de Knudsen;

Referências utilizadas: ¹¹⁷ Gobble e Chickos; ¹¹⁸ Goble et al.; ¹³⁹ Rohác et al.;

.../...

Tabela 1.7 (Continuação)

Nome (CAS)	Fase	Propriedades termodinâmicas				
		$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l,g})$ / kJ·mol ⁻¹	Transição de fase	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{l,g}} H_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_m^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹
ftalato de dioctilo (117-84-0)	—	—	(l→g)	131,6 ± 5,7 (CG) ¹¹⁷	—	—
				122,6 ± 1,4 (CG) ¹¹⁸		
				122,7 ± 3,2 (CG) ¹¹⁷		
hexanoato de fenetilo (6290-37-5)	—	—	(l→g)	78,8 ± 1,5 (CG) ¹¹⁹	—	—
isonicotinato de metilo. (2459-09-8)	(cr)	-278,3 ± 1,8 (CC) ¹³⁶	(cr→g)	65,4 ± 1,4 (MC) ¹³⁶	—	—
	(g)	-218,9 ± 1,8 (C) ¹³⁶	(l→g)	—	—	20,626 ± 0,005 (ME) ¹³⁶
<i>m</i> -acetoxiacetofenona (2454-35-5)	—	—	(cr II →g)	100,6 ± 1,0 (MEK) ¹⁰⁰	224,8 ± 3,4 (MEK) ¹⁰⁰	33,57 ± 0,02 (MEK) ¹⁰⁰
			(l→g)	78,5 ± 0,3 (ME) ¹⁰⁰	155,1 ± 1,0 (ME) ¹⁰⁰	32,26 ± 0,02 (ME) ¹⁰⁰
			(cr→l)	19,5 ± 0,5 (DSC) ¹⁰⁰	—	—
				20,9 ± 0,8 (ME) ¹⁰⁰		

Acrónimos para os métodos utilizados: C – calculado; CC – calorimetria de combustão; DSC – calorimetria diferencial de varrimento; E – estimado; MEK – método de efusão de Knudsen; ME – método estático;

Referências utilizadas: ¹⁰⁰ Almeida e Monte; ¹¹⁷ Goble e Chickos; ¹¹⁸ Goble et al.; ¹¹⁹ Kozlovskiy et al.; ¹³⁶ Ribeiro da Silva et al.;

.../...

Tabela 1.7 (Continuação)

Nome (CAS)	Fase	Propriedades termodinâmicas				
		$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l,g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Transição de fase	$\Delta_{\text{cr,l}}^{l,g} H_m^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^g S_m^\circ$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^g G_m^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>m</i> -aminobenzoato de metilo (4518-10-9)	—	—	(cr→g)	$94,6 \pm 0,1$ (C) ¹⁰³	$201,7 \pm 0,3$ (ME) ¹⁰³	$34,47 \pm 0,01$ (ME) ¹⁰³
			(l→g)	$78,2 \pm 0,1$ (ME) ¹⁰³	$151,3 \pm 0,3$ (ME) ¹⁰³	$33,10 \pm 0,01$ (ME) ¹⁰³
			(cr→l)	$16,4 \pm 0,1$ (ME) ¹⁰³	—	—
<i>m</i> - hidroxibenzaldeído (100-83-4)	—	—	(cr→g)	$101,0 \pm 0,7$ (MEK) ⁹⁸	$210,9 \pm 2,4$ (MEK, ME) ⁹⁸	$38,11 \pm 0,04$ (MEK, ME) ⁹⁸
			(l→g)	$79,1 \pm 1,1$ (MEK) ⁹⁸	$154,5 \pm 0,5$ (MEK, ME) ⁹⁸	$33,03 \pm 0,14$ (MEK, ME) ⁹⁸
			(cr→l)	$21,4 \pm 1,6$ (E) ⁹⁸	—	—
<i>m</i> -metilacetofenona (587-74-0)	(g)	$-120,1 \pm 3,2$ (C) ¹¹³	—	—	—	—
<i>m</i> - metoxiacetofenona (586-37-8)	(cr)	$-305,5 \pm 2,4$ (CC) ¹¹⁴	—	—	—	—
	(g)	$-237,7 \pm 2,7$ (C) ¹¹⁴	(cr→g)	$67,8 \pm 1,2$ (ME) ¹¹⁴	—	—

Acrónimos para os métodos utilizados: C – calculado; CC – calorimetria de combustão; E – estimado; MEK – método de efusão de Knudsen; ME – método estático;

Referências utilizadas: ⁹⁸ Almeida e Monte; ¹⁰⁰ Almeida e Monte; ¹⁰³ Almeida e Monte; ¹¹³ Amaral et al.; ¹¹⁴ Amaral et al.;

.../...

Tabela 1.7 (Continuação)

Nome (CAS)	Fase	Propriedades termodinâmicas				
		$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l,g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Transição de fase	$\Delta_{\text{cr,l}}^{l,g} H_m^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^g S_m^\circ$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^g G_m^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
nicotinato de metilo. (93-60-7)	(cr)	$-294,2 \pm 2,0$ (CC) ¹³⁶	(cr→g)	$80,11 \pm 0,13$ (ME) ¹³⁶	—	$22,253 \pm 0,005$ (ME) ¹³⁶
	(g)	$-214,1 \pm 2,0$ (C) ¹³⁶	(l→g)	$61,2 \pm 0,21$ (ME) ¹³⁶	—	$21,351 \pm 0,004$ (ME) ¹³⁶
o-acetoxiacetofenona (7250-94-4)	—	—	(cr→g)	$104,8 \pm 0,4$ (MEK) ¹⁰⁰	$231,7 \pm 1,7$ (MEK) ¹⁰⁰	$35,45 \pm 0,02$ (MEK) ¹⁰⁰
	—	—	(l→g)	$104,5 \pm 0,5$ (ME) ¹⁰⁰	$232,6 \pm 1,3$ (ME) ¹⁰⁰	$35,41 \pm 0,02$ (ME) ¹⁰⁰
	—	—	(l→g)	$74,2 \pm 0,6$ (ME) ¹⁰⁰	$148,6 \pm 2,0$ (ME) ¹⁰⁰	$29,90 \pm 0,06$ (ME) ¹⁰⁰
	—	—	(cr→l)	$29,2 \pm 0,4$ (DSC) ¹⁰⁰ $30,3 \pm 0,8$ (ME) ¹⁰⁰	—	—
o-aminobenzoato de metilo (4518-10-9)	—	—	(cr→g)	$85,7 \pm 0,1$ (C) ¹⁰³	$198,2$ (C) ¹⁰³	$26,60$ (C) ¹⁰³
	—	—	(l→g)	$67,7 \pm 0,1$ (ME) ¹⁰³	$137,1 \pm 0,7$ (ME) ¹⁰³	$26,82 \pm 0,04$ (ME) ¹⁰³
o-hidroxiacetofenona (118-93-4)	—	—	(l→g)	$59,8$ (CG) ¹¹⁶	—	—

Acrónimos para os métodos utilizados: C – calculado; CC – calorimetria de combustão; DSC – calorimetria diferencial de varrimento; E – estimado; ME – método estático; MEK – método de efusão de Knudsen;

Referências utilizadas: ¹⁰⁰ Almeida e Monte; ¹⁰³ Almeida e Monte; ¹¹⁶ Temprado et al.; ¹³⁶ Ribeiro da Silva et al.;

.../...

Tabela 1.7 (Continuação)

Nome (CAS)	Fase	Propriedades termodinâmicas				
		$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l,g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Transição de fase	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{l,g}} H_m^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_m^\circ$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_m^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
o-hidroxibenzaldeído (90-02-8)	—	—	(cr→g)	$69,2 \pm 0,6$ (E) ⁹⁸	—	$16,6$ (E) ⁹⁸
			(l→g)	$53,4 \pm 0,1$ (ME) ⁹⁸	—	$17,26 \pm 0,01$ (ME) ⁹⁸
o-metilacetofenona (577-16-2)	(l)	$-174,6 \pm 2,2$ (CC) ¹¹³	(l→g)	$58,9 \pm 0,9$ (MC) ¹¹³	—	—
	(g)	$-115,7 \pm 2,4$ (C) ¹¹³				
o-metoxiacetofenona (100-06-1)	(l)	$-298,7 \pm 2,2$ (CC) ¹¹⁴	(l→g)	$66,7 \pm 1,2$ (MC) ¹¹⁴	—	—
	(g)	$-232,0 \pm 2,5$ (C) ¹¹⁴				
p-acetoxiacetofenona (13031-43-1)	—	—	(cr I→g)	$99,3 \pm 0,6$ (ME) ¹⁰⁰	$217,4 \pm 2,0$ (MEK) ¹⁰⁰	$34,87 \pm 0,04$ (MEK) ¹⁰⁰
			(cr II→g)	$99,7 \pm 0,5$ (MEK) ¹⁰⁰	$218,9 \pm 1,7$ (MEK) ¹⁰⁰	$34,44 \pm 0,01$ (MEK) ¹⁰⁰
			(l→g)	$99,9 \pm 0,6$ (ME) ¹⁰⁰	$219,5 \pm 2,0$ (ME) ¹⁰⁰	$34,47 \pm 0,04$ (ME) ¹⁰⁰
			(l→g)	$79,0 \pm 0,5$ (ME) ¹⁰⁰	$155,1 \pm 1,7$ (ME) ¹⁰⁰	$32,76 \pm 0,04$ (ME) ¹⁰⁰
			(cr→l)	$19,5 \pm 0,5$ (DSC) ¹⁰⁰	—	—
				$20,9 \pm 0,8$ (ME) ¹⁰⁰		

Acrónimos para os métodos utilizados: C – calculado; CC – calorimetria de combustão; E – estimado; MEK – método de efusão de Knudsen; ME – método estático; MC – microcalorimetria Calvet; Referências utilizadas: ⁹⁸ Almeida e Monte; ¹⁰⁰ Almeida e Monte; ¹¹³ Almeida et al.; ¹¹⁴ Amaral et al.;

.../...

Tabela 1.7 (Continuação)

Nome (CAS)	Fase	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{cr,l,g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas		
				$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{l,g}} H_m^{\circ}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_m^{\circ}$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_m^{\circ}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>p</i> -aminobenzoato de metilo (619-45-4)	—	—	(cr→g)	$103,4 \pm 0,2$ (ME) ¹⁰³	$210,0 \pm 0,2$ (ME) ¹⁰³	$40,72 \pm 0,02$ (ME) ¹⁰³
			(l→g)	$104,2 \pm 0,3$ (MEK) ¹⁰³	$212,0 \pm 1,0$ (MEK) ¹⁰³	$41,00 \pm 0,03$ (MEK) ¹⁰³
			(l→g)	$84,0 \pm 0,1$ (ME) ¹⁰³	$161,3 \pm 0,3$ (ME) ¹⁰³	$35,91 \pm 0,01$ (ME) ¹⁰³
			(cr→l)	$19,4 \pm 0,2$ (ME) ¹⁰³		
<i>p</i> -cimeno (99-87-6)	—	—	(l→g)	$49,24$ (CG) ⁹³	—	—
<i>p</i> -(dimetiloamino)benzoato de metilo (1202-25-1)	—	—	(cr→g)	$100,9 \pm 0,2$ (ME) ¹⁰¹	$208,0 \pm 0,7$ (ME) ¹⁰¹	$38,87 \pm 0,03$ (ME) ¹⁰¹
			(l→g)	$100,1 \pm 0,3$ (MEK) ¹⁰¹	$205,1 \pm 1,0$ (MEK) ¹⁰¹	$38,85 \pm 0,03$ (MEK) ¹⁰¹
			(l→g)	$81,0 \pm 0,1$ (ME) ¹⁰¹	$155,2 \pm 0,3$ (ME) ¹⁰¹	$34,73 \pm 0,01$ (ME) ¹⁰¹
			(cr→l)	$19,9 \pm 0,2$ (ME) ¹⁰¹	—	—
<i>p</i> -hidroxiacetofenona (99-93-4)	—	—	(l→g)	$81,9$ (CG) ¹¹⁶	—	—

Acrónimos para os métodos utilizados: CG – cromatografia gasosa; MEK – método de efusão de Knudsen; ME – método estático;

Referências utilizadas: ⁹³ Hoskovec et al.; ¹⁰¹ Almeida e Monte; ¹⁰³ Almeida e Monte; ¹¹⁶ Temprado et al.;

.../...

Tabela 1.7 (Continuação)

Nome (CAS)	Fase	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l,g})$ / kJ·mol ⁻¹	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas		
				$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{l,g}} H_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_m^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹
<i>p</i> -hidroxibenzaldeído (123-08-0)	—	—	(cr→g)	103,4 ± 0,8 (MEK) ⁹⁸	206,8 ± 2,7 (MEK, ME) ⁹⁸	206,8 ± 2,7 (MEK, ME) ⁹⁸
			(l→g)	85,8 ± 1,2 (MEK) ⁹⁸	163,5 ± 4,1 (MEK, ME) ⁹⁸	163, 5 ± 4,1 (MEK, ME) ⁹⁸
			(cr→l)	16,5 ± 1,8 (E) ⁹⁸	—	—
<i>p</i> -hidroxibenzoato de butilo (94-26-8)	—	—	(cr→g)	108,4 ± 0,7 (MT) ¹³⁵	212 ± 3 (MT) ¹³⁵	—
<i>p</i> -hidroxibenzoato de etilo (120-47-8)	—	—	(cr→g)	100,9 ± 0,7 (MT) ¹³⁵	192 ± 2 (MT) ¹³⁵	—
<i>p</i> -hidroxibenzaldeído (123-08-0)	—	—	(cr→g)	103,4 ± 0,8 (MEK) ⁹⁸	206,8 ± 2,7 (MEK, ME) ⁹⁸	206,8 ± 2,7 (MEK, ME) ⁹⁸
			(l→g)	85,8 ± 1,2 (MEK) ⁹⁸	163,5 ± 4,1 (MEK, ME) ⁹⁸	163, 5 ± 4,1 (MEK, ME) ⁹⁸
			(cr→l)	16,5 ± 1,8 (E) ⁹⁸	—	—

Acrónimos para os métodos utilizados: E – estimado; ME – método estático; MEK – método de efusão de Knudsen; MT – método de transpiração;

Referências utilizadas: ⁹⁸ Almeida e Monte; ¹³⁵ Perlovich et al.;

.../...

Tabela 1.7 (Continuação)

Nome (CAS)	Fase	Propriedades termodinâmicas				
		$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l,g})$ / kJ·mol ⁻¹	Transição de fase	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{l,g}} H_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_m^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹
<i>p</i> -hidroxibenzoato de butilo (94-26-8)	—	—	(cr→g)	108,4 ± 0,7 (MT) ¹³⁵	212 ± 3 (MT) ¹³⁵	—
<i>p</i> -hidroxibenzoato de etilo (120-47-8)	—	—	(cr→g)	100,9 ± 0,7 (MT) ¹³⁵	192 ± 2 (MT) ¹³⁵	—
<i>p</i> -hidroxibenzoato de metilo (99-76-3)	(cr)	-564,8 ± 2,2 (CC) ¹⁰²	(cr→g)	108,4 ± 0,6 (MEK) ¹⁰²	218,4 ± 2,0 (MEK) ¹⁰²	43,29 ± 0,05 (MEK) ¹⁰²
				108,8 ± 0,9 (ME) ¹⁰²	219,7 ± 3,0 (ME) ¹⁰²	43,29 ± 0,09 (ME) ¹⁰²
	(g)	-456,0 ± 2,4 (C) ¹⁰²	(l→g)	98,8 ± 0,8 (MT) ¹³⁵	190 ± 2 (MT) ¹³⁵	
				87,1 ± 1,6 (ME) ¹⁰²	166,9 ± 5,4 (ME) ¹⁰²	37,33 ± 0,22 (ME) ¹⁰²
			(cr→l)	83,1 (CG) ¹¹⁶		
				21,7 ± 1,8 (ME) ¹⁰²	—	—

Acrónimos para os métodos utilizados: C – calculado; CC – calorimetria de combustão; CG – cromatografia gasosa; ME – método estático; MEK – método de efusão de Knudsen; MT – método de transpiração;

Referências utilizadas: ¹⁰² Almeida et al.; ¹¹⁶ Temprado et al.; ¹³⁵ Perlovich et al.;

.../...

Tabela 1.7 (Continuação)

Nome (CAS)	Fase	Propriedades termodinâmicas				
		$\Delta_f H_m^\circ$ (cr,l,g) / kJ·mol ⁻¹	Transição de fase	$\Delta_{cr,l}^{l,g} H_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g S_m^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g G_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹
<i>p</i> -hidroxibenzoato de propilo (94-13-3)	—	—	(cr→g)	123,7 ± 0,6 (MT) ¹³⁵	258 ± 2 (MT) ¹³⁵	—
<i>p</i> -metilacetofenona (122-00-9)	(l)	-183,3 ± 2,2 (CC) ¹¹³	(l→g)	60,7 ± 1,0 (MC) ¹¹³	—	—
<i>p</i> -metilbenzoato de metilo (99-75-2)	—	—	(cr→g)	80,22 ± 0,06 (ME) ¹⁰¹	194,8 ± 0,2 (ME) ¹⁰¹	22,14 ± 0,01 (ME) ¹⁰¹
			(l→g)	59,84 ± 0,12 (ME) ¹⁰¹	128,2 ± 0,6 (ME) ¹⁰¹	21,62 ± 0,01 (ME) ¹⁰¹
			(cr→l)	20,4 ± 0,2 (ME) ¹⁰¹	—	—
<i>p</i> -metoxiacetofenona (100-06-1)	(cr)	-328,9 ± 1,6 (CC) ¹¹⁴	(cr→g)	87,8 ± 1,4 (MC) ¹¹⁴	202,7 ± 1,0 (ME) ¹⁰⁰	29,26 ± 0,01 (ME) ¹⁰⁰
			(l→g)	89,7 ± 0,3 (ME) ¹⁰⁰	151,4 ± 0,7 (ME) ¹⁰⁰	28,65 ± 0,01 (ME) ¹⁰⁰
	(g)	-241,1 ± 2,1 (C) ¹¹⁴ -247,1 (EC) ¹¹⁴	(l→g)	73,8 ± 0,2 (ME) ¹⁰⁰	151,4 ± 0,7 (ME) ¹⁰⁰	28,65 ± 0,01 (ME) ¹⁰⁰
			(cr→l)	16,3 ± 0,6 (DSC) ¹⁰⁰ 15,9 ± 0,4 (ME) ¹⁰⁰	—	—

Acrónimos para os métodos utilizados: C – calculado; CC – calorimetria de combustão; DSC – calorimetria diferencial de varrimento; EC – estudo computacional; ME – método estático; MC – microcalorímetro Calvet; MT – método de transpiração;

Referências utilizadas: ¹⁰⁰ Almeida e Monte; ¹⁰¹ Almeida e Monte; ¹¹³ Almeida et al.; ¹¹⁴ Amaral et al.; ¹³⁵ Perlovich et al.;

.../...

Tabela 1.7 (Continuação)

Nome (CAS)	Fase	Propriedades termodinâmicas				
		$\Delta_f H_m^\circ$ (cr,l,g) / kJ·mol ⁻¹	Transição de fase	$\Delta_{cr,l}^{l,g} H_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g S_m^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g G_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹
<i>p</i> -metilbenzoato de metilo (99-75-2)	—	—	(cr→g)	80,22 ± 0,06 (ME) ¹⁰¹	194,8 ± 0,2 (ME) ¹⁰¹	22,14 ± 0,01 (ME) ¹⁰¹
			(l→g)	59,84 ± 0,12 (ME) ¹⁰¹	128,2 ± 0,6 (ME) ¹⁰¹	21,62 ± 0,01 (ME) ¹⁰¹
			(cr→l)	20,4 ± 0,2 (ME) ¹⁰¹	—	—
<i>p</i> -metoxibenzoato de metilo (121-98-2)	(cr)	-523,8 ± 2,3 (CC) ¹⁰²	(cr→g)	88,0 ± 0,2 (ME) ¹⁰²	198,7 ± 0,7 (ME) ¹⁰²	28,77 ± 0,01 (ME) ¹⁰²
	(g)	-435,8 ± 2,3 (C) ¹⁰²	(l→g)	69,3 ± 0,3 (ME) ¹⁰²	140,4 ± 1,0 (ME) ¹⁰²	27,45 ± 0,01 (ME) ¹⁰²
			(cr→l)	18,6 ± 0,4 (ME) ¹⁰²	—	—
picolinato de metilo (2459-07-6)	(l)	-272,9 ± 1,8 (CC) ¹³⁶	(cr→g)	81,79 ± 0,14 (ME) ¹³⁶	—	23,989 ± 0,007 (ME) ¹³⁶
	(g)	-208,8 ± 1,8 (C) ¹³⁶	(l→g)	64,06 ± 0,04 (ME) ¹³⁶	—	24,274 ± 0,003 (ME) ¹³⁶
propionato de fenetilo (122-70-3)	—	—	(l→g)	65,6 ± 1,6 (CG) ¹¹⁹	—	—

Acrónimos para os métodos utilizados: C – calculado; CC – calorimetria de combustão; CG – cromatografia gasosa; ME – método estático;

Referências utilizadas: ¹⁰¹ Almeida e Monte; ¹⁰² Almeida et al.; ¹¹⁹ Kozlovskiy et al.; ¹³⁶ Ribeiro da Silva et al.;

.../...

Tabela 1.7 (Continuação)

Nome (CAS)	Fase	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l,g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas		
				$\Delta_{\text{cr,l}}^{l,g} H_m^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^g S_m^\circ$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^g G_m^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
salicilato de metilo (119-36-8)	—	—	(l→g)	56,17 (CG) ⁹³ 62,0 (CG) ¹¹⁶	—	—
timol (89-83-8)	—	—	(l→g)	70,85 (CG) ⁹³	—	—
vanilina (121-33-5)	(cr)	$-478,3 \pm 0,3$ (CC) ⁹⁸	(cr→g)	$98,8 \pm 0,3$ (MEK) ⁹⁸ $100,0 \pm 0,2$ (ME) ⁹⁸ $99,7 \pm 2,7$ (MC) ⁹⁸	$207,7 \pm 1,0$ (MEK) ⁹⁸ $211,3 \pm 0,7$ (ME) ⁹⁸	$36,87 \pm 0,02$ (MEK) ⁹⁸ $36,99 \pm 0,02$ (ME) ⁹⁸
	(g)		(l→g)	$79,3 \pm 0,3$ (ME) ⁹⁸ $79,3 \pm 2,4$ (MC) ⁹⁸ $66,92$ (CG) ⁹³	$153,9 \pm 1,0$ (ME) ⁹⁸	$33,40 \pm 0,03$ (ME) ⁹⁸
			(cr→l)	$20,4 \pm 3,6$ (DSC) ⁹⁸	—	—

Acrónimos para os métodos utilizados: C – calculado; CC – calorimetria de combustão; CG – cromatografia gasosa; DSC – calorimetria diferencial de varrimento; MEK – método de efusão de Knudsen; ME – método estático; MC – microcalorímetro Calvet;

Referências utilizadas: ⁹³ Hoskovec et al.; ⁹⁸ Almeida e Monte; ¹¹⁶ Temprado et al.;

1.6.2 Derivados do ciclohexano

No trabalho desenvolvido por Hoskovec et al.⁹³ determinaram-se as entalpias de vaporização, $\Delta_i^g H_m^p$, de ciclohexanos como os 4-terpineol, γ -terpineno e L-mentol (figura 1.18), por cromatografia gasosa, cujos resultados experimentais são apresentados na tabela 1.9.

Štejfa et al.¹⁰⁶ avaliaram as propriedades termodinâmicas, o comportamento térmico e a cinética de transformações polimórficas para os compostos (DL)-mentol e (L)-mentol, através de uma combinação de técnicas experimentais. As medições das pressões de vapor para ambos os compostos foram realizadas recorrendo a dois aparelhos estáticos no intervalo de temperaturas [274 – 363] K. As capacidades caloríficas de fase condensada foram medidas por calorimetria adiabática e Tian-Calvet no intervalo de temperaturas [5 – 368] K. De modo a compreender as transformações físicas foram usadas as técnicas de DSC e XRPD (do inglês X-ray powder diffraction), que possibilitaram analisar o comportamento térmico e as cinéticas das transformações entre polimorfos. Nos estudos de DSC, detetaram-se e estudaram-se vários polimorfos concomitantes, entre eles, a fusão dos polimorfos α , β , γ e δ de L-mentol e dos polimorfos α e β de DL-mentol.

No que se refere à aplicabilidade do mentol, este composto é bastante usado em perfumes e em produtos cosméticos, servindo ainda como excipiente farmacêutico, aditivo alimentar e agente aromatizante do tabaco¹⁸⁴. Este composto é isolado sob a forma de L-mentol enantiomericamente puro a partir do óleo de menta, mas também pode ser produzida através de uma síntese assimétrica ou através do processo Haarmann-Reimer.

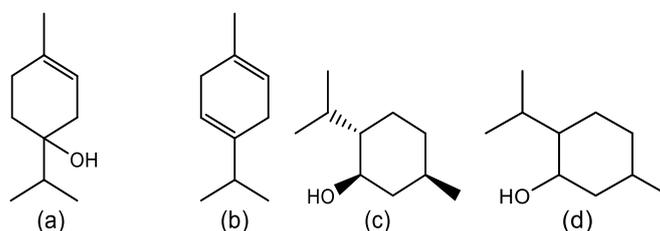


Figura 1.18 – Fórmula estrutural de (a) 4-terpineol, (b) γ -terpineno (c) L-mentol e (d) DL-mentol.

No trabalho publicado por Štejfa et al.¹⁰⁷ é apresentado um estudo termodinâmico de três monoterpenos monocíclicos, a (-)-mentona, a (+)-pulegona e o (-)-isopulegol, cujas formulas estruturais são apresentadas na figura 1.19.

Estes compostos são estruturalmente similares ao mentol e possuem, à semelhança deste, um sabor a hortelã, sendo por isso extensivamente utilizados na

culinária tradicional¹⁸⁵. A (+)-pulegona, componente principal do óleo Pennyroyal, é conhecida pelos seus efeitos tóxicos e foi originalmente utilizada para induzir abortos¹⁸⁶.

O comportamento térmico dos três monoterpênicos monocíclicos foi estudado através de um DSC de fluxo, a partir dos 183 K, no qual verificaram um comportamento polimórfico para o (-)-isopulegol. As medições de pressões de vapor para uma vasta gama de temperaturas foram efetuadas recorrendo a dois aparelhos estáticos. As capacidades caloríficas em fase líquida foram medidas por calorimetria Tian-Calvet, para o intervalo de temperaturas entre 266 K e 353 K. Para além das pressões de vapor, também derivaram as entalpias e energias de Gibbs de vaporização para os compostos estudados.

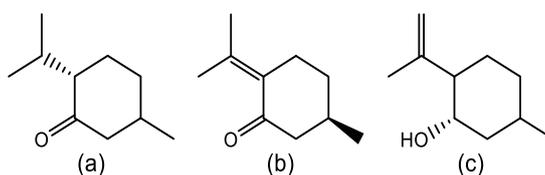


Figura 1.19 – Fórmulas estruturais de (a) (-)-mentona, (b) (+)-pulegona e (c) (-)-isopulegol.

A (+)-carvona (figura 1.20) é o componente principal de óleos como a alcaravia e o endro. Este composto pode ser natural ou sintetizado¹⁸⁷, com aplicações como agentes aromático e fragrante, mas também podem ser usado como reagente na síntese de outros compostos de interesse.

A (+)-carvona foi objeto de estudo no trabalho desenvolvido por Vilas-Boas et al.¹⁰⁴, onde foram realizadas medições de pressões de vapor e de capacidades caloríficas na fase líquida, para o intervalo de temperaturas de [265,0 – 355,0] K, e análises do comportamento térmico utilizando para isso o método estático¹⁴⁴, o calorímetro Tian-Calvet e o DSC, respetivamente.

Na análise do comportamento térmico para o intervalo de temperaturas [183 – 298] K foi confirmado que a carvona enantiomericamente pura trata-se de um composto polimorfo. Na tabela 1.8 são apresentadas as transições de fase identificadas para a (+)-carvona juntamente com as respetivas temperaturas e entalpias.

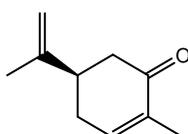


Figura 1.20 – Fórmula de estrutura da (+)-carvona.

Tabela 1.8 – Temperaturas e entalpias de transição de fase da (+)-carvona¹⁰⁴.

Transição $i \rightarrow f$	$T_{i \rightarrow f} / \text{K}$	$\Delta_f^i H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
vidro \rightarrow líquido	-	-
líquido \rightarrow cristal II	198 – 211	$\approx -8,0$
cristal II \rightarrow cristal I α	208 – 212	$\approx -0,15$
cristal I β \rightarrow cristal I α	191 – 196	$< 0,1$
cristal I α \rightarrow líquido	$246,7 \pm 0,3$	$11,2 \pm 0,3$

Num outro estudo termodinâmico realizado por Štejfa et al.¹⁰⁵ foram determinadas as pressões de vapor para o (-)-*trans*-pinano, (+)-3-careno, o eucaliptol, o (+)-limoneno, e o (-)-limoneno (figura 1.21). A partir dos resultados obtidos derivaram-se as entalpias de vaporização dos compostos mencionados. As medições das pressões de vapor foram realizadas através de um método estático, STAT6¹⁴⁴, para um intervalo de temperatura de [238 – 308] K. As capacidades caloríficas, no estado líquido, dos compostos supracitados foram medidas para o intervalo de temperatura de [258 e 355] K, utilizando um calorímetro do tipo Tian-Calvet. Neste estudo também foi avaliado o comportamento térmico de (-)-*trans*-pinano e (+)-3-careno (a partir de 183 K) e do eucaliptol (a partir de 223 K). A avaliação das temperaturas de fusão para o (-)-*trans*-pinano e o (+)-3-careno não foi possível, contudo conseguiu-se determinar esta propriedade para o eucaliptol, juntamente com a respetiva entalpia de fusão.

O eucaliptol, o 3-careno e o limoneno tratam-se de monoterpenos naturais e são conhecidos por constituírem diversos óleos essenciais, enquanto que o *trans*-pinano é conhecido por servir de composto intermediário na indústria do perfume¹⁸⁸.

O eucaliptol também foi objeto de estudo no trabalho de Hoskovec et al.⁹³ onde derivaram a entalpia de vaporização por cromatografia gasosa.

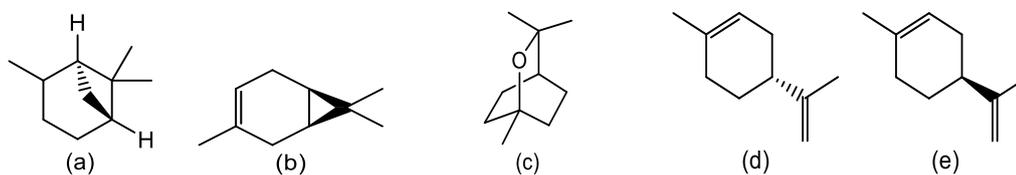


Figura 1.21 – Fórmulas de estrutura de (a) (-)-*trans*-pinano, (b) (+)-3-careno, (c) eucaliptol, (d) (+)-limoneno e (e) (-)-limoneno.

As lactonas são compostos conhecidos devido ao aroma que emanam, a δ -dodecanolactona, por exemplo, possui um aroma característico do pêssego. As entalpias de vaporização da δ -undecanolactona e da δ -dodecanolactona (figura 1.22) foram reportados por Kozlovskiy et al.¹²², em função das suas pressões de vapor entre o intervalo de temperaturas compreendido entre [298,15 – 350] K, por cromatografia

gasosa. As amostras utilizadas neste estudo tratam-se de misturas racémicas, todavia, os isómeros em minoria estiveram presentes em baixas quantidades.

Para além do estudo experimental, os autores também efetuaram uma comparação com os resultados de uma série similar de ω -lactonas.

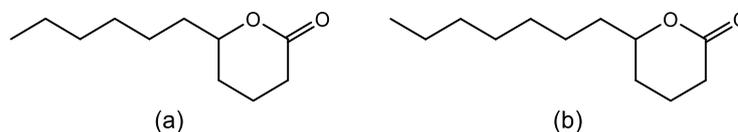


Figura 1.22 – Fórmulas de estrutura de (a) δ -undecanolactona, e (b) δ -dodecanolactona.

As propriedades termodinâmicas do (-)- α -pineno, do (-)- β -pineno e da (-)-verbenona, foram determinadas por Štejfa et al.¹⁰⁸. Neste trabalho as pressões de vapor foram medidas pelo método estático para o intervalo de temperaturas [238 – 313] K. A partir destes resultados determinaram-se as respetivas entalpias de sublimação e de vaporização (tabela 1.9). Estas propriedades de transição de fase também foram determinadas por microcalorimetria Calvet. As capacidades caloríficas em fase condensada dos monoterpenos foram determinadas para o intervalo de temperaturas de [273 – 355] K através de um outro calorímetro Calvet-*drop*.

Os compostos (-)- α -pineno, do (-)- β -pineno e da (-)-verbenona, cujas fórmulas de estrutura são apresentadas na figura 1.23, são utilizados como óleos essenciais na medicina tradicional, mas recentemente têm recebido especial atenção pelas indústrias alimentares, fragrantes e farmacêuticas.

Dos resultados obtidos para estes monoterpenos verificou-se que a volatilidade dos compostos estudados, na fase condensada, segue a seguinte ordem (-)- α -pineno > (-)- β -pineno >> (-)-verbenona, e que para as entalpias de vaporização a ordem é invertida. A comparação dos valores de entropia nas fases condensadas sugere que as interações na fase líquida aumenta pela seguinte ordem (-)- α -pineno < (-)- β -pineno < (-)-verbenona. A menor pressão de vapor observada para o (-)- β -pineno, em comparação com (-)- α -pineno deve-se ao fator entálpico. A menor volatilidade da (-)-verbenona líquida é explicada através do incremento das interações entálpicas associado ao grupo cetona.

Os resultados físico-químicos destes monoterpenos são importantes para avaliar o seu impacto no ambiente e noutro tipo de cálculos que requerem resultados termodinâmicos.

O trabalho desenvolvido por Hoskovec et al.⁹³ também permitiu derivar as entalpias de vaporização de (+)- β -pineno e (-)- α -pineno por cromatografia gasosa (tabela 1.9).

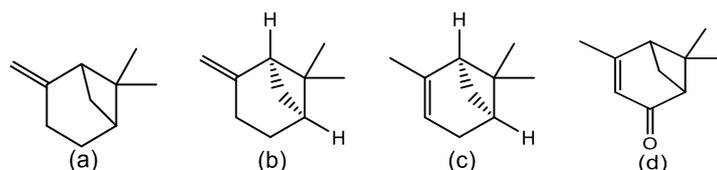


Figura 1.23 – Fórmulas de estrutura de (a) (+)-β-pineno, (b) (-)-β-pineno, (c) (-)-α-pineno e (d) (-)-verbenona.

O (-)-borneol, a (-)-cânfora, o (±)-canfeno e a (+)-fenchona (figura 1.24) foram estudados por Štejfa et al.¹⁰⁹. Este trabalho envolveu medições de pressões de vapor utilizando um método estático para o intervalo de temperaturas de [238 e 308] K, e de capacidades caloríficas das fases condensadas por calorimetria Tian-Calvet, para o intervalo de temperaturas [258 a 355] K.

O estudo do comportamento térmico foi realizado por DSC, a partir de temperaturas inferiores à temperatura ambiente até à temperatura de fusão do composto. Neste estudo foram identificadas transições de fase cr II – cr I para o (-)-borneol e para a (+)-fenchona. Contudo, não se conseguiu determinar a entalpia de transição de fase cr II – cr I para a (+)-fenchona uma vez que não foi possível separar o pico correspondente do pico de fusão.

A entalpia de vaporização do (±)-canfeno também foi determinado por Hoskovec et al.⁹³ utilizando a cromatografia gasosa. Este estudo, permitiu também avaliar a entalpia de vaporização de outros compostos que possuem estruturas semelhantes como o sabineno e o (-)-mirtenal (tabela 1.9).

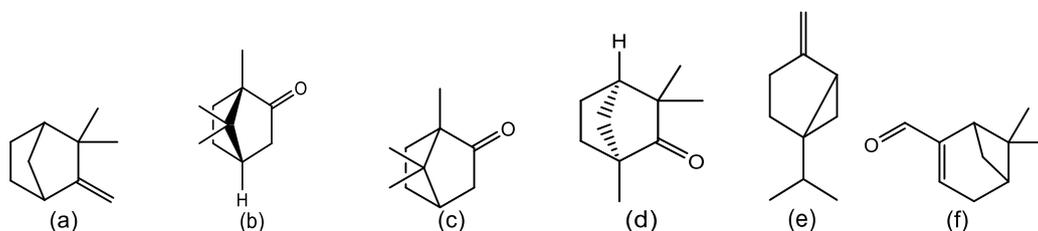


Figura 1.24 – Fórmulas de estrutura de (a) (±)-canfeno, (b) (-)-borneol; (c) (-)-cânfora, (d) (+)-fenchona, (e) sabineno e (f) (-)-mirtenal.

Štejfa et al.¹¹⁰ realizaram novos estudos para o borneol. As temperaturas e entalpias de transição de fase obtidas para o borneol neste novo estudo estão de acordo com os resultados obtidos anteriormente¹⁰⁹, com exceção da transição de fase cr III - cr II que foi detetada neste trabalho. De notar as medições das pressões de vapor do borneol foram estendidas a temperaturas mais elevadas.

O borneol (monoterpeno) é um dos principais constituintes de diversos óleos essenciais, como os óleos palmarosa e citronela¹⁸⁸. Devido ao seu odor, o borneol é usado nas indústrias fragrante, alimentar e tabaqueira.

Os resultados termoquímicos a $T = 298,15$ K recolhidos para os derivados do ciclohexano estão presentes na tabela 1.9.

Tabela 1.9 – Valores termodinâmicos reportados na literatura a $T = 298,15$ K para compostos derivados do ciclohexano.

Nome (CAS)	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas	
		$\Delta_{cr,l}^{l,g} H_m^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
4-terpineol (562-74-3)	(l→g)	55,52 (CG) ⁹³	—
(-)-borneol (464-45-9)	(cr _{II} →g)	74,7 ± 0,4 (ME) ¹⁰⁸	25,67746 ± 0,00235 (ME) ¹⁰⁸
	(cr _I →g)	75,64 ± 0,20 (ME) ¹¹⁰ 76,1 ± 0,6 (ME) ¹¹⁰	25,6975 ± 0,0046 (ME) ¹¹⁰ 25,4992 ± 0,0205 (ME) ¹¹⁰
(-)-cânfora (464-48-2)	(cr _{II} →g)	56,9 ± 0,3 (ME) ¹⁰⁹	20,25254 ± 0,00299 (ME) ¹⁰⁹
(-)-isopulegol (89-79-2)	(cr _α →g)	81,4991 ± 0,1723 (ME) ¹⁰⁷	20,1291 ± 0,0099 (ME) ¹⁰⁷
(-)-limoneno (5989-54-8)	(l→g)	62,6471 ± 0,0204 (ME) ¹⁰⁷	20,8451 ± 0,0013 (ME) ¹⁰⁷
(-)-mentona (14073-97-3)	(l→g)	55,5295 ± 0,0196 (ME) ¹²¹	19,2787 ± 0,0011 (ME) ¹²¹
(-)-mirtenal (18486-69-6)	(l→g)	55,05 (CG) ⁹³	—
(-)-pulegona (89-82-7)	(l→g)	58,9058 ± 0,0128 (ME) ¹²¹	21,4725 ± 0,0008 (ME) ¹²¹
(-)- <i>trans</i> - pinano (10281-53-5)	(l→g)	46,1 ± 0,3 (ME) ¹⁰⁵	13,83588 ± 0,00001 (ME) ¹⁰⁵
(-)-verbenona (1196-01-6)	(l→g)	58,9 ± 1,5 (MC) ¹⁰⁸	21,75659 ± 0,00220 (ME) ¹⁰⁸
		58,6 ± 0,3 (ME) ¹⁰⁸	
(-)-α-pineno (7785-26-4)	(l→g)	44,6 ± 0,2 (ME) ¹⁰⁸	12,68613 ± 0,00044 (ME) ¹⁰⁸
		44,84 (CG) ⁹³	
(-)-β-pineno (18172-67-3)	(l→g)	45,9 ± 0,2 (ME) ¹⁰⁸	13,68986 ± 0,00040 (ME) ¹⁰⁸
(+)-3-careno (498-15-7)	(l→g)	48,1 ± 0,3 (ME) ¹⁰⁵	14,75168 ± 0,00001 (ME) ¹⁰⁵

Acrónimos para os métodos utilizados: CG – cromatografia gasosa; ME – método estático;

Referências usadas: ⁹³ Hoskovec et al.; ¹⁰⁵ Štejfa et al.; ¹⁰⁷ Štejfa et al.; ¹⁰⁸ Štejfa et al.; ¹⁰⁹ Štejfa et al.; ¹¹⁰ Štejfa et al.;
¹²¹ Keating et al.

.../...

Tabela 1.9 (Continuação)

Nome (CAS)	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas	
		$\Delta_{cr,l}^{l,g}, H_m^p$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g, G_m^o$ / kJ·mol ⁻¹
(+)-carvona (2244-16-8)	(l→g)	61,6218 ± 0,0517 (ME) ¹⁰⁴	22,6319 ± 0,0029 (ME) ¹⁰⁴
(+)-fenchona (4695-62-9)	(cr _{II} →g)	67,3 ± 0,4 (ME) ¹⁰⁹	16,10838 ± 0,01138 (ME) ¹⁰⁹
(+)-limoneno (5989-27-5)	(l→g)	51,8 ± 0,3 (ME) ¹⁰⁹	17,10327 ± 0,00056 (ME) ¹⁰⁹
(+)-β-pineno (19902-08-0)	(l→g)	46,19 (CG) ⁹³	—
(±)-canfeno (79-92-5)	(cr _l →g)	47,5 ± 0,3 (ME) ¹⁰⁹	13,11581 ± 0,00049 (ME) ¹⁰⁹
	(l→g)	44,9 ± 0,3 (C) ¹⁰⁹ 49,60 (CG) ⁹³	—
DL-mentol (89-78-1)	(cr _β →g)	82,0837 ± 0,0453 (ME) ¹⁰⁶	23,9537 ± 0,0040 (ME) ¹⁰⁶
	(l→g)	72,7 ± 0,3 (ME) ¹⁰⁶ 74,2 ± 0,3 (CG) ¹²¹	23,8774 ± 0,0006 (ME) ¹⁰⁶
	(cr _α →g)	84,4 ± 0,5 (ME) ¹⁰⁶	24,5905 ± 0,0051 (ME) ¹⁰⁶
L-mentol (2216-51-5)	(l→g)	72,8 ± 0,3 (ME) ¹⁰⁶ 56,56 (CG) ⁹³	23,8984 ± 0,0064 (ME) ¹⁰⁶
	(cr→g)	62,94537 ± 0,01205 (ME) ¹⁰⁵	13,82234 ± 0,00001 (ME) ¹⁰⁵
eucaliptol (470-82-6)	(l→g)	48,7 ± 0,3 (ME) ¹⁰⁵ 48,95 (CG) ⁹³	15,06791 ± 0,00001 (ME) ¹⁰⁵
	(l→g)	46,91 (CG) ⁹³	—
α-humuleno (6753-98-6)	(l→g)	67,5 ± 2,1 (CG) ¹²⁸	—
β-elemeno (515-13-9)	(l→g)	66,8 ± 2,3 (CG) ¹³⁰	—

Acrónimos para os métodos utilizados: CG – cromatografia gasosa; ME – método estático; MC – microcalorimetria Calvet; Referências usadas: ⁹³ Hoskovec et al.; ¹⁰⁴ Vilas-Boas et al.; ¹⁰⁵ Štejfa et al.; ¹⁰⁶ Štejfa et al.; ¹⁰⁹ Štejfa et al.;

¹²¹ Keating et al.; ¹²⁸ Orf et al.; ¹³⁰ Orf et al.;

.../...

Tabela 1.9 (Continuação)

Nome (CAS)	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas	
		$\Delta_{cr,l}^{l,g} H_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g G_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹
γ -terpineno (99-85-4)	(l→g)	51,38 (CG) ⁹³	—
δ -undecanolactona (710-04-3)	(l→g)	80,1 ± 4,5 (ME) ¹²²	—
δ -dodecanolactona (713-95-1)	(l→g)	84,6 ± 4,7 (CG) ¹²²	—

Acrónimos para os métodos utilizados: CG – cromatografia gasosa; ME – método estático;
Referências utilizadas: ⁹³ Hoskovec et al.; ¹²² Kozlovskiy et al.

1.6.3 Derivados do ciclopentano

A γ -butirolactona é um óleo líquido sem cor muito conhecido por possuir um odor cremoso agradável. Para além do seu odor, este composto serve ainda de precursor do ácido γ -hidroxibutírico, um depressor do sistema nervoso central.

No estudo calorimétrico realizado por Ximello-Hernández et al.¹³⁸ resultaram valores de propriedades termoquímicas para a γ -butirolactona (figura 1.25) que permitiram determinar a sua entalpia molar de formação padrão, na fase gasosa, a 298,15 K. A partir da calorimetria de combustão em bomba estática e da microcalorimetria Calvet, foram obtidas a entalpia de combustão e de vaporização, respetivamente. A entalpia de formação no estado gasoso também foi estimada através de cálculos teóricos G3. Deste trabalho resultou um excelente acordo entre os resultados experimentais e computacionais (tabela 1.10).

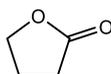


Figura 1.25 – Fórmula estrutural de γ -butirolactona.

As entalpias de vaporização, a 298,15 K de isómeros *cis*- e *trans*- de whisky-lactonas como também da isomintlactona e mintlactona (tabela 1.10) foram determinadas por cromatografia gasosa, a partir da medição de pressões de vapor por Simmons e Chickos¹²³. Para a (+)-isomintlactona também foram estimadas as entalpias de fusão e de sublimação (tabela 1.10) como também a pressão de vapor na fase sólida.

A lactona de whisky, composta pelos isómeros *cis*, (4*S*,5*R*)-4 β -metil- γ -octalactona e *trans*, (4*S*,5*R*)-4 β -metil- γ -octalactona, oferece um aroma a coco a bebidas fermentadas, como o uísque, vinho e conhaque. Estes compostos podem ser extraídos de barris de carvalho carbonizados durante o amadurecimento¹⁸⁹⁻¹⁹¹. A abundância relativa destes isómeros varia dependendo do país de origem dos barris de carvalho usados na maturação¹⁹⁰.

A mentallactona tem origem de folhas de hortelã-pimenta e consiste numa mistura de diastereoisómeros: a (-)-mentallactona e (+)-isomentallactona. Para além de serem isoladas a partir de fontes naturais, também podem ser sintetizadas a partir do (+)-mentofurano. Estes compostos são usados como agentes aromáticos, mas também têm sido utilizados como agentes analgésicos, no tratamento de dores de cabeça, dentes e musculares, e também na produção de produtos de cosmética.

No estudo desenvolvido por Kozlovskiy et al.¹²² foram determinadas as entalpias de vaporização da γ -octanolactona, da γ -undecanolactona e da γ -dodecanolactona,

através da medição de pressões de vapor por cromatografia gasosa. Na figura 1.26 são apresentadas as fórmulas de estrutura destas lactonas.

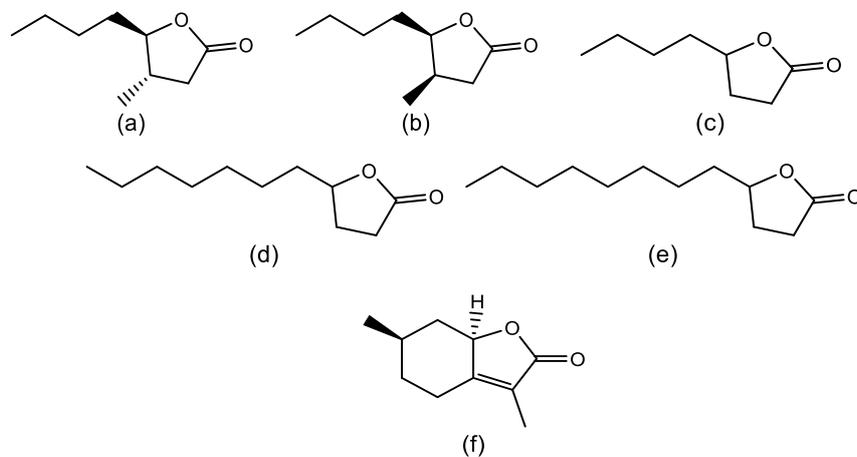


Figura 1.26 – Fórmulas de estrutura de (a) (4S,5R)-4β-metil-γ-octalactona, (b) (4,5)-4β-metil-γ-octalactona, (c) γ-octanolactona, (d) γ-undecanolactona, (e) γ-dodecanolactona e (f) mentallactona.

Na tabela 1.10 são apresentados os resultados termoquímicos, a $T = 298,15$ K, para os compostos derivados do ciclopentano mencionados anteriormente.

Tabela 1.10 – Valores termodinâmicos reportados na literatura, a $T = 298,15$ K, para compostos derivados do ciclopentano.

Nome (CAS)	Fase	Propriedades termodinâmicas		
		$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l,g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Transição de fase	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{l,g}} H_m^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
γ -butirolactona (96-48-0)	(l)	$-423,3 \pm 1,0$ (CC) ¹³⁸	(l→g)	$52,7 \pm 1,6$ (MC) ¹³⁸
	(g)	$-370,6 \pm 1,9$ (C) ¹³⁸ $-370,0 \pm 1,5$ (EC) ¹³⁸		
(4,5)-4 β -metil- γ - octalactona (55013-32-6)	—	—	(l→g)	$68,4 \pm 1,7$ (CG) ¹²³
(4S,5R)-4 β -metil- γ - octalactona (80041-01-6)	—	—	(l→g)	$67,5 \pm 1,7$ (CG) ¹²³
mentallactona (13341-72-5)	—	—	(l→g)	$73,2 \pm 1,8$ (CG) ¹²³
γ -dodecanolactona (2305-05-7)	—	—	(l→g)	$83,9 \pm 4,6$ (CG) ¹²²
γ -octanolactona (104-50-7)	—	—	(l→g)	$66,0 \pm 3,9$ (CG) ¹²²
γ -undecanolactona (104-67-6)	—	—	(l→g)	$79,4 \pm 4,4$ (CG) ¹²²

Acrónimos para os métodos utilizados: C – calculado; CC – calorimetria de combustão; CG – correlação por cromatografia gasosa; EC – estudo computacional; MC – microcalorimetria de Calvet; Referências usadas: ¹²² Kozlovskiy et al.; ¹²³ Simmons e Chickos; ¹³⁸ Ximello-Hernández et al.

1.6.4 Compostos policíclicos

No estudo desenvolvido por Wootitunthipong e Chickos¹²⁴ foram realizadas medições das pressões de vapor e a determinação das entalpias de vaporização do (-)-ambroxido e da galaxolida (cujas fórmulas estruturais são apresentadas na figura 1.27), por cromatografia gasosa, utilizando dois conjuntos de substâncias padrão (alcanos e mistura de hidrocarbonetos).

A partir deste trabalho concluiu-se que a mistura de hidrocarbonetos pode servir como alternativa relativamente aos alcanos de modo a determinar as entalpias de vaporização e pressões de vapor de derivados éter.

O (-)-ambroxido e a galaxolida são produtos comerciais relevantes. O (-)-ambroxido é um dos constituintes fragrantes da *ambergris*, uma substância produzida pelo sistema digestivo de cachalotes. Este composto permite que os odores durem mais tempo¹⁹². A galaxolida é uma fragrância produzida de forma sintética e possui um odor almiscarado doce usado numa variedade de produtos de consumo, incluindo cosméticos, detergentes e perfumes.

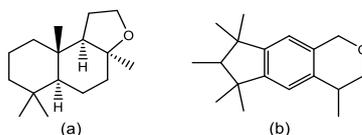


Figura 1.27 – Fórmulas estruturais de (a) (-)-ambroxido e (b) galaxolida.

Os resultados termodinâmicos do *R*-mentofurano, cuja fórmula estrutural é apresentada na figura 1.28, foram publicados por Gobble e Chickos¹²⁵. Este trabalho envolveu a medição de pressões de vapor a diferentes temperaturas e a quantificação da entalpia de vaporização a 298,15 K, por cromatografia gasosa.

O *R*-mentofurano é uma substância metabolicamente derivada da *R*-pulegona, que serve como agente aromático a baixas concentrações.

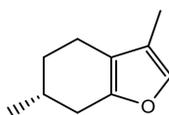


Figura 1.28 – Fórmula de estrutura do *R*-(+)-mentofurano.

Nelson e Chickos¹²⁶ determinaram as pressões de vapor e as entalpias de vaporização de hidrocarbonetos policíclicos como o adamantano, diamantano, α -cedreno e β -cedreno (figura 1.29), por cromatografia gasosa. Este trabalho envolveu a utilização de dois conjuntos de padrões (alcanos e uma mistura de hidrocarbonetos

cíclicos e policíclicos), de modo a avaliar a utilização de alcanos para determinar estas propriedades de dois sesquiterpenos policíclicos ramificados.

Deste trabalho, os autores concluíram que os alcanos compõem substâncias padrões adequadas na avaliação de entalpias de vaporização independentemente da estrutura molecular do composto estudado. Contudo, verificaram algumas discrepâncias na aplicação dos diferentes conjuntos de padrões na avaliação de pressões de vapor a elevadas temperaturas elevadas e a temperaturas de ebulição. As pressões de vapor de hidrocarbonetos policíclicos avaliadas por alcanos a temperaturas elevadas são baixas relativamente aos resultados obtidos através do outro conjunto de padrões, o que leva a concluir que a avaliação da pressão de vapor em função da temperatura é ligeiramente mais sensível a variações estruturais do que a entalpia de vaporização.

Os derivados do adamantano e do diamantano são compostos que têm despertado grande interesse devido à variedade de aplicações que têm nas indústrias nanotecnológica, farmacêutica e medicinal¹⁹³.

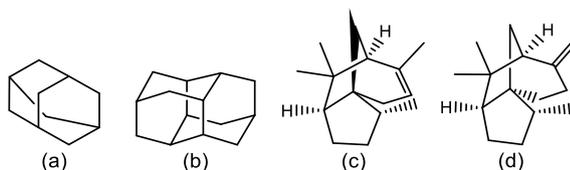


Figura 1.29 – Fórmulas estruturais de (a) adamantano, (b) diamantano, (c) α -cedreno e (d) β -cedreno.

Nelson e Chickos¹²⁷ determinaram as pressões de vapor e entalpias de vaporização do (+)-cedrol e de outros compostos lineares, por cromatografia gasosa, recorrendo a uma série de álcoois como padrões. Neste estudo foi ainda usado o 1-adamantanol como substância padrão com o objetivo de minimizar os efeitos relativos ao uso de álcoois primários como padrões para a determinação de entalpias de vaporização de álcoois terciários.

A figura 1.30 apresenta as fórmulas de estrutura do cedrol e do 1-adamantanol.

O cedrol é um sesquiterpeno alcoólico encontrado no óleo da madeira de cedro. Este composto possui propriedades inseticidas que afetam térmitas e mariposas. Para além disso, o cedrol tem sido usado para combater a malária, uma vez que é capaz de atrair uma espécie de mosquitos para uma armadilha venenosa.

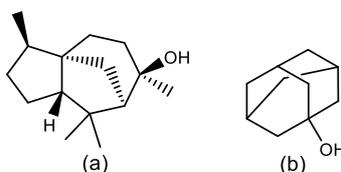


Figura 1.30 – Fórmula de estrutura de (a) (+)-cedrol e (b) 1-adamantanol.

Orf et al.¹²⁸ quantificaram as pressões de vapor e entalpias de vaporização do β -cariofileno, do *trans*- α -bergamoteno e do α -humuleno (figura 1.31), por cromatografia gasosa, usando dois conjuntos de padrões (alcanos e hidrocarbonetos cíclicos). Os últimos dois compostos mencionados apresentam estruturas monocíclicas e por essa razão, os resultados das propriedades termodinâmicas estudadas para estes compostos são apresentados na tabela 1.9 que se encontra na subsecção 1.6.2, ainda que o *trans*- α -bergamoteno se trate de um ciclohexano. A partir dos resultados obtidos os autores concluíram que os alcanos servem de padrões adequados para avaliar as entalpias de vaporização e pressões de vapor ainda que de forma mais limitada, uma vez que a partir dos 400 K, os resultados das pressões de vapor divergiam comparativamente com os resultados obtidos usando hidrocarbonetos cíclicos como substâncias padrão.

O β -cariofileno presente em vários óleos essenciais, assume propriedades anti-inflamatórias^{194,195} para além de ser utilizado no tratamento da aterosclerose e da osteoporose¹⁹⁶. O α -humuleno é um dos componentes do óleo essencial da planta do lúpulo, apresentando também propriedades anti-inflamatórias¹⁹⁴. O *trans*- α -bergamoteno é o componente principal do óleo bergamoteno e é utilizado na medicina tradicional para tratar a inflamação crónica dos intestinos¹⁹⁷.

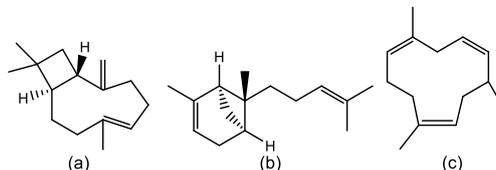


Figura 1.31 – Fórmulas de estrutura de (a) β -cariofileno, (b) *trans*- α -bergamoteno e (c) α -humuleno.

O estudo realizado por Umnanant et al.¹²⁹ segue a mesma linha de investigação que os trabalhos anteriores, uma vez que pretende avaliar a aplicação de dois conjuntos de substâncias padrões diferentes (alcanos e hidrocarbonetos cíclicos e policíclicos), na medição de pressões de vapor e entalpias de vaporização do (+)-longifoleno e (-)-isolongifoleno (figura 1.32) utilizando a cromatografia gasosa. Ambos os conjuntos de substâncias padrão ofereceram resultados concordantes relativamente às pressões de vapor e entalpias de vaporização a 298,15 K. À semelhança do estudo anterior¹²⁸, verificaram que os hidrocarbonetos cíclicos e policíclicos compõem as substâncias padrão que permitiram uma melhor reprodução das pressões de vapor dos compostos estudados a elevadas temperaturas.

O (+)-longifoleno, (-)-isolongifoleno e os respetivos derivados são bastante usados nas indústrias farmacêutica e de perfume^{198,199}.

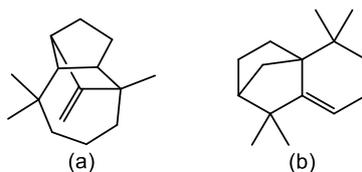


Figura 1.32 – Fórmula de estrutura de (a) (+)-longifoleno e (b) (-)-isolongifoleno.

Orf et al.¹³⁰ estudaram as pressões de vapor desde a temperatura ambiente até à temperatura de ebulição, dos seguintes compostos: β -patchouleno, cicloseicheleno, α -guaieno, seicheleno, α -patchouleno e α -bulneseno (figura 1.33) por cromatografia gasosa (usando para isso diferentes padrões de hidrocarbonetos).

Este conjunto de compostos compõem o óleo patchouli que é bastante relevante na indústria das fragrâncias, sendo a sua produção anual de cerca de 1300 toneladas^{200,201}.

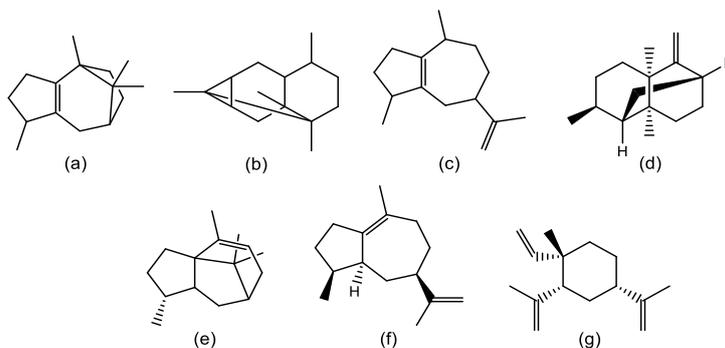


Figura 1.33 – Fórmulas estruturais de (a) β -patchouleno, (b) cicloseicheleno, (c) α -guaieno, (d) seicheleno, (e) α -patchouleno, (f) α -bulneseno e (g) β -elemeno.

Os valores termoquímicos, a $T = 298,15$ K, recolhidos para compostos com estruturas mais complexas encontram-se na tabela 1.11.

Tabela 1.11 – Valores termodinâmicos reportados na literatura, a $T = 298,15$ K, para derivados policíclicos.

Nome (CAS)	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas	
		$\Delta_{cr,l}^{l,g} H_m^o$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
1-adamantanol (768-95-6)	(l→g)	$74,8 \pm 2,9$	(CG) ¹²⁷
(-)-ambroxido (690-58-2)	(l→g)	$78,3 \pm 0,8$	(CG) ¹²⁴
	(cr→g)	$95,3 \pm 1,3$	(C) ¹²⁴
	(cr→l)	$17,0 \pm 1,0$	(DSC) ¹²⁴
(-)-isolongifoleno (1135-66-6)	(l→g)	$62,6 \pm 4,1$	(CG) ¹²⁹
(+)-cedrol (77-53-2)	(l→g)	$88,3 \pm 1,5$	(CG) ¹²⁷
(+)-longifoleno (475-20-7)	(l→g)	$64,3 \pm 2,5$	(CG) ¹²⁹
(+)-mentofurano (17957-94-7)	(l→g)	$56,5 \pm 3,0$	(CG) ¹²⁵
adamantano (281-23-2)	(l→g)	$48,5 \pm 3,8$	(CG) ¹²⁶
cicloseicheleno (52617-34-2)	(l→g)	$63,5 \pm 1,5$	(CG) ¹³⁰
		$63,4 \pm 2,3$	(CG) ¹³⁰
diamantano (2292-79-7)	(l→g)	$65,0 \pm 4,4$	(CG) ¹²⁶
galoxolida (1222-05-5)	(l→g)	$86,7 \pm 0,9$	(CG) ¹²⁴
seicheleno (20085-93-2)	(l→g)	$64,9 \pm 1,5$	(CG) ¹³⁰
		$64,8 \pm 2,3$	(CG) ¹³⁰
<i>trans</i> - α -bergamoteno (13474-59-4)	(l→g)	$69,5 \pm 2,0$	(CG) ¹²⁸
α -bulneseno (3691-11-0)	(l→g)	$71,3 \pm 1,6$	(CG) ¹³⁰
		$71,2 \pm 2,4$	(CG) ¹³⁰
α -cedreno (469-61-4)	(l→g)	$65,0 \pm 2,2$	(CG) ¹²⁶

Acrónimos para os métodos utilizados: C – calculado; CG – cromatografia gasosa; DSC – calorimetria diferencial de varrimento;

Referências usadas: ¹²⁴ Wootitunthipong e Chickos; ¹²⁵ Goble e Chickos; ¹²⁶ Nelson e Chickos; ¹²⁷ Nelson e Chickos; ¹²⁸ Orf et al.; ¹²⁹ Umnahanant et al.; ¹³⁰ Orf et al.

Tabela 1.11 (Continuação)

Nome (CAS)	Propriedades termodinâmicas	
	Transição de fase	$\Delta_{cr,l}^{l,g} H_m^p$ / kJ·mol ⁻¹
α -cedreno (469-61-4)	(l→g)	65,0 ± 2,2 (CG) ¹²⁶
α -guaieno (3691-12-1)	(l→g)	68,6 ± 1,5 (CG) ¹³⁰ 68,6 ± 2,3 (CG) ¹³⁰
α -patchouleno (560-32-7)	(l→g)	65,9 ± 1,5 (CG) ¹³⁰ 65,9 ± 2,3 (CG) ¹³⁰
β -cariofileno (87-44-5)	(l→g)	65,9 ± 2,1 (CG) ¹²⁸ 65,7 ± 2,3 (CG) ¹³⁰
β -cedreno (546-28-1)	(l→g)	64,9 ± 2,2 (CG) ¹²⁶
β -patchouleno (514-51-2)	(l→g)	63,6 ± 1,5 (CG) ¹³⁰ 63,6 ± 2,3 (CG) ¹³⁰

Acrónimos para os métodos utilizados: C – calculado; CG – cromatografia gasosa;
DSC – calorimetria diferencial de varrimento;

Referências usadas: ¹²⁶ Nelson e Chickos; ¹²⁸ Orf et al.; ¹³⁰ Orf et al.

1.6.5 Compostos lineares

O estudo realizado por Pokorný et al.¹¹¹ teve como finalidade o desenvolvimento de um método de estimativa de capacidades caloríficas na fase líquida. Para isso foram medidas as capacidades caloríficas de vários glicóis de etileno (glicol de etileno, glicol de dietileno, glicol de trietileno, glicol de tetraetileno, glicol de pentaetileno e glicol de hexaetileno) utilizando a calorimetria Tian-Calvet, no intervalo de temperatura de [258 – 358] K. Analisaram, também, o comportamento térmico dos compostos referidos com recurso a um DSC de fluxo de calor no intervalo de temperatura de [183 – 303] K, em que, para cada composto, observaram uma única transição de fase, a transição sólido-líquido. Para além disso, também foram determinadas as entalpias e entropias de fusão para o glicol de etileno, glicol de dietileno e glicol de trietileno a 259,9 K, 265,1 K e 262,7 K respetivamente.

No que se refere às suas aplicações, o glicol de etileno e seus derivados são usados como solventes, fluídos pouco voláteis em sistemas de refrigeração, agentes de secagem de gás natural e na produção de poliésteres²⁰²⁻²⁰⁴.

A figura 1.34 ilustra as estruturas moleculares para os compostos mencionados.

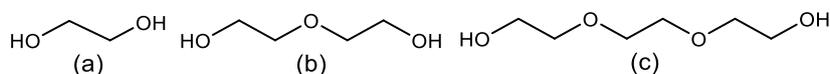


Figura 1.34 – Fórmulas de estrutura de (a) glicol de etileno, (b) glicol de dietileno e (c) glicol de trietileno.

O estudo desenvolvido por Krasnykh et al.⁹⁵ envolveu a determinação de pressões de vapor e entalpias de vaporização de acetatos lineares como o acetato de hexilo, acetato de heptilo, acetato de octilo, acetato de nonilo, acetato de decilo, acetato de undecilo, acetato de dodecilo acetato de tetradecilo (figura 1.35) através do método de transpiração. Os índices de Kovat destes compostos foram medidos por cromatografia gasosa, tendo sido observada uma correlação linear com as entalpias de vaporização, a 298,15 K dos acetatos estudados. Adicionalmente, através da relação observada graficamente entre as entalpias de vaporização com o número de átomos de carbono presentes na estrutura de cada composto, foi retirada uma expressão matemática que permitiu o cálculo de entalpias de vaporização de compostos como o acetato de tridecilo, acetato de hexadecilo e acetato de octadecilo.

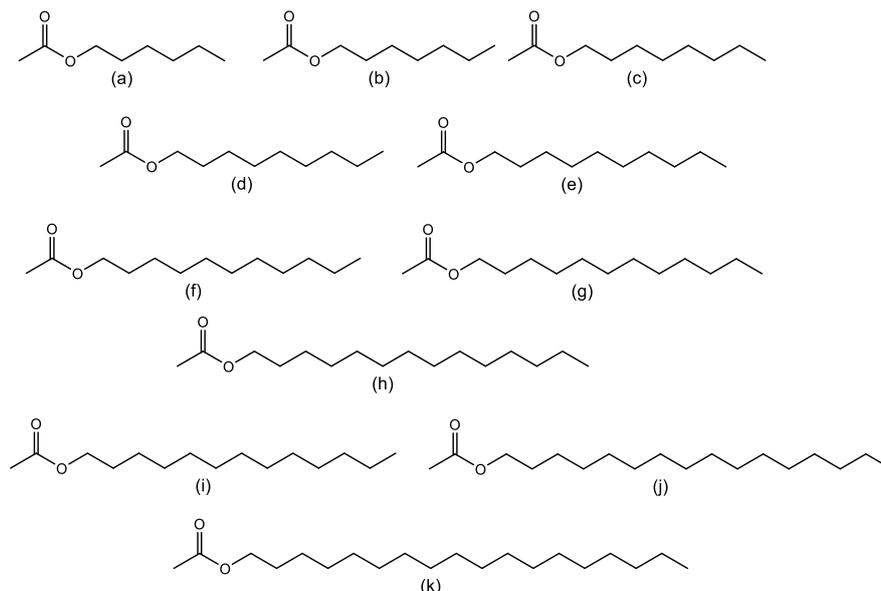


Figura 1.35 – Fórmulas de estrutura de (a) acetato de hexilo, (b) acetato de heptilo, (c) acetato de octilo, (d) acetato de nonilo, (e) acetato de decilo, (f) acetato de undecilo, (g) acetato de dodecilo, (h) acetato de tetradecilo, (i) acetato de tridecilo, (j) acetato de hexadecilo e (k) acetato de octadecilo.

De modo a conhecer a limitação nas medições de pressão de vapor do método de transpiração Verevkin e Emel'yanenko⁹⁶ mediram esta propriedade para alguns ésteres de ácidos monocarboxílico, apresentados na figura 1.36, para um intervalo de temperaturas específico, o que permitiu derivar as entalpias de vaporização para estes compostos. Após comparação dos resultados presentes na literatura com os obtidos neste estudo, perceberam que o limite está situado entre as pressões de 5 kPa a 7 kPa.

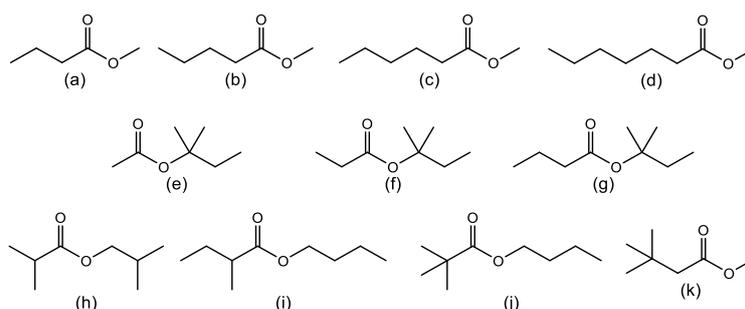


Figura 1.36 – Fórmulas de estrutura de (a) butanoato de metilo, (b) pentanoato de metilo, (c) hexanoato de metilo, (d) heptanoato de metilo, (e) etanoato de terc-amilo, (f) propanoato de terc-amilo, (g) butanoato de terc-amilo, (h) iso-butanoato de iso-butilo, (i) 2-metilbutanoato de butilo, (j) pivalato de butilo e (k) 3,3-dimetilbutanoato de metilo.

O estudo de Verevkin et al.⁹⁷ permitiu determinar pressões de vapor e calcular entalpias de vaporização para alguns ésteres dimetílicos lineares de ácidos dicarboxílicos, apresentados na figura 1.37, através do método de transpiração. Deste estudo observaram uma correlação linear de entalpias de vaporização, a 298,15 K dos compostos estudados com o número de carbonos e com os índices de Kovat.

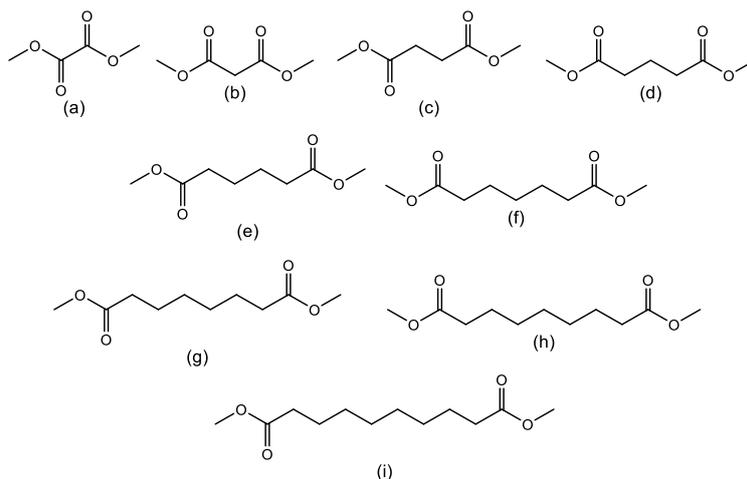


Figura 1.37 – Fórmulas de estrutura de (a) oxalato de dimetilo, (b) malonato de dimetilo, (c) succinato de dimetilo, (d) glutarato de dimetilo, (e) adipato de dimetilo, (f) pimelato de dimetilo, (g) suberato de dimetilo, (h) azelato de dimetilo e (i) sebacato de dimetilo.

O já referido estudo de Štejfa et al.¹¹⁰, para além do borneol também estudou as propriedades termoquímicas para o geraniol e o β -citronelol (figura 1.38). As medições das pressões de vapor foram realizadas através de dois métodos estáticos para o intervalo de temperatura de [273 – 363] K. As capacidades caloríficas da fase líquida foram medidas por calorimetria Tian-Calvet para um intervalo de temperatura de [258 – a 355] K. A partir das pressões de vapor medidas derivaram as entalpias de vaporização destes compostos. A avaliação do comportamento térmico foi efetuada por DSC, não se tendo detetado as temperaturas de fusão para o geraniol nem para o β -citronelol no intervalo de temperatura até 183 K. Contudo, os autores não descartam que o ponto de fusão destes compostos ocorra no intervalo de temperatura estudado, uma vez que muitos líquidos orgânicos superarrefecem rapidamente, especialmente em casos quando as amostras estudadas são muito pequenas.

O geraniol e o β -citronelol são monoterpenos e servem de constituintes principais para diversos óleos essenciais (óleo rosa, óleo palmarosa, ou óleo citronela)¹¹⁰. Estes compostos são aplicados nas indústrias fragrante, alimentar e tabaqueira.



Figura 1.38 – Fórmulas de estrutura de (a) geraniol e (b) β -citronelol.

V. Štejfa et al.¹¹² realizaram um estudo termodinâmico do *cis*-3-hexanol, *trans*-2-hexanol, hex-1-en-3-ol e hexanol (figura 1.39), no qual foram desenvolvidas medições das pressões de vapor recorrendo ao método estático para o intervalo de

temperatura [238 – 308] K. De igual forma, também foram medidas as capacidades caloríficas na fase líquida por calorimetria Tian-Calvet entre [258 – 355] K. De realçar que as medições das capacidades caloríficas foram estendidas por extrapolação, recorrendo ao DSC, até às temperaturas de ponto de ebulição de cada composto. O DSC permitiu também estudar o comportamento de fase destes compostos a partir de 183 K.

Os hexenóis são encontrados em vários óleos essenciais e ainda do azeite²⁰⁵. Estes compostos são vastamente utilizados nas indústrias alimentar e de fragrâncias²⁰⁶.

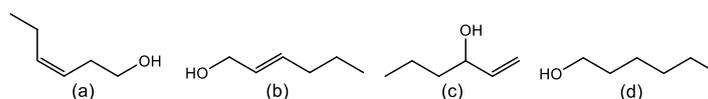


Figura 1.39 – Fórmulas de estrutura de (a) *cis*-3-hexanol, (b) *trans*-2-hexanol, (c) hex-1-en-3-ol e (d) hexanol.

As pressões de vapor e entalpia de vaporização do nerolidol, a 298,15 K, foram determinadas por Nelson e Chickos¹²⁷ utilizando a cromatografia gasosa.

O nerolidol consiste numa mistura de isómeros *cis* e *trans* (figura 1.40) presentes no bálsamo de Perú, gengibre, jasmim, entre outros²⁰⁷. Este composto pode servir como aroma e fragrância em vinhos. Tal como o cedrol, o nerolidol também apresenta propriedades inseticidas.

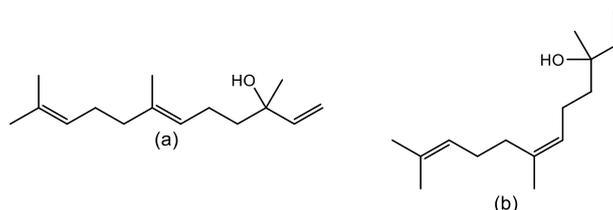


Figura 1.40 – Fórmulas de estrutura de (a) *trans*-nerolidol e (b) *cis*-nerolidol.

O trabalho desenvolvido por Hoskovec et al.⁹³, para além dos vários compostos referidos ao longo deste capítulo, permitiu ainda derivar as entalpias de vaporização do citronelol, linalol, (*E*)- β -farneceno, neral e geranial (figura 1.41).

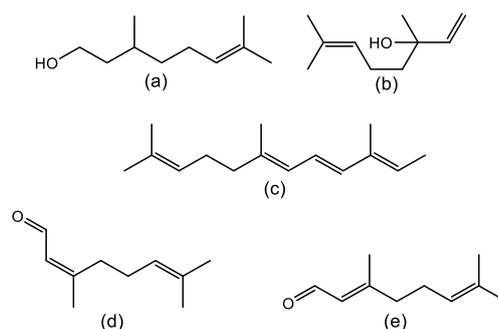


Figura 1.41 – Fórmulas estruturais de (a) citronelol, (b) linalol, (c) (*E*)- β -farneceno, (d) neral e (e) geranial.

Entre os compostos do trabalho efetuado por Temprado e Chickos¹¹⁵ também foram determinadas as pressões de vapor e entalpias de vaporização da acetoína, 3-hidroxi-butirato de etilo, 3-hidroxi-hexanoato de etilo, cujas fórmulas estruturais são apresentadas na figura 1.42, utilizando a cromatografia gasosa.

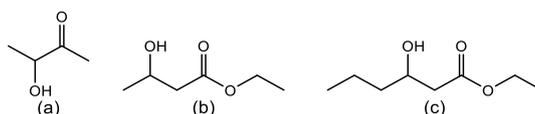


Figura 1.42 – Fórmulas estruturais de (a) acetoína, (b) 3-hidroxi-butirato de etilo e (c) 3-hidroxi-hexanoato de etilo.

O estudo realizado por Umnahanant et al.¹²⁹ também permitiu determinar as pressões de vapor e a entalpia de vaporização do β -mirceno (figura 1.43).

O β -mirceno serve de intermediário para a síntese de aromas e fragrâncias como o mentol, o nerol e o linalool e é também aplicado na indústria dos polímeros, farmacêutica e de surfatantes biodegradáveis.²⁰⁸⁻²¹⁰

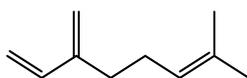


Figura 1.43 – Fórmula de estrutura do β -mirceno.

O trabalho de Kozlovskiy et al.¹¹⁹ para além das medições de pressões de vapor e entalpias de vaporização de compostos derivados do benzeno também abrangeu o estudo dos seguintes compostos: acetato de 3-metil-2-butenilo, acetato de *trans,trans*-2,4-hexadienilo, 2-metilpentanoato de etilo, propionato de *cis*-3-hexenilo, hexanoato de alilo, butirato de pentilo, isobutirato de isoamilo, butirato de *cis*-3-hexenilo, (dl)-*cis*-3-hexenil-2-metilobutirato, propionato de *cis*-5-octenilo, butirato de heptilo, acetato de linalilo e acetato de citronelilo (figura 1.44). As pressões de vapor foram determinadas no intervalo compreendido entre 298,15 K até a temperatura de ebulição de cada composto.

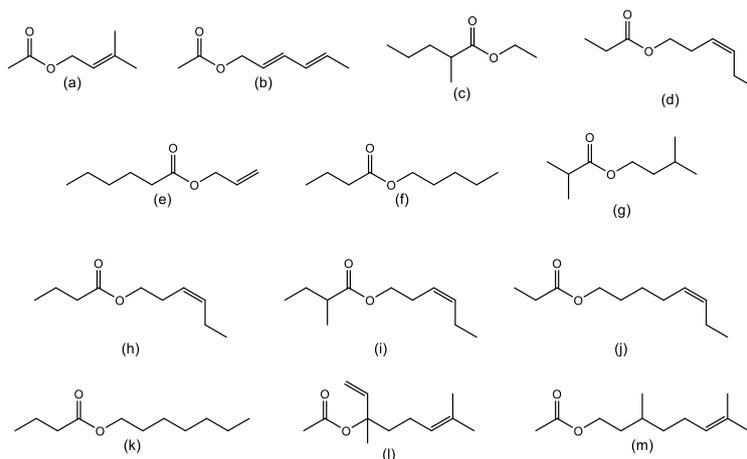


Figura 1.44 – Fórmulas estruturais de (a) acetato de 3-metil-2-butenilo, (b) acetato de *trans,trans*-2,4-hexadienilo, (c) 2-metilpentanoato de etilo, (d) propionato de *cis*-3-hexenilo, (e) hexanoato de alilo, (f) butirato de pentilo, (g) isobutirato de isoamilo, (h) butirato de *cis*-3-hexenilo, (i) *cis*-3-hexenil-2-metilbutirato, (j) propionato de *cis*-5-octenilo, (k) butirato de heptilo, (l) acetato de linalilo e (m) acetato de citronelilo.

Wilson e Chickos¹³² determinaram as pressões de vapor e as entalpias de vaporização de moléculas como o ácido α -linoleico, ácido γ -linolênico, ácido linoleico, ácido elaídico, ácido heneicosanóico, ácido erúcico e ácido docasonóico (figura 1.45), por cromatografia gasosa. Para além disso, a partir das entalpias de fusão disponibilizadas na literatura para estes compostos ou através da sua determinação por DSC, como foi o caso do ácido docasonóico, também calcularam as respetivas entalpias de sublimação. Este estudo teve como principal objetivo a previsão de pressões de vapor na fase sólida ou no líquido subarrefecido de uma série de ácidos gordos, ao combinar as entalpias de fusão, vaporização e de sublimação determinadas e recolhidas da literatura.

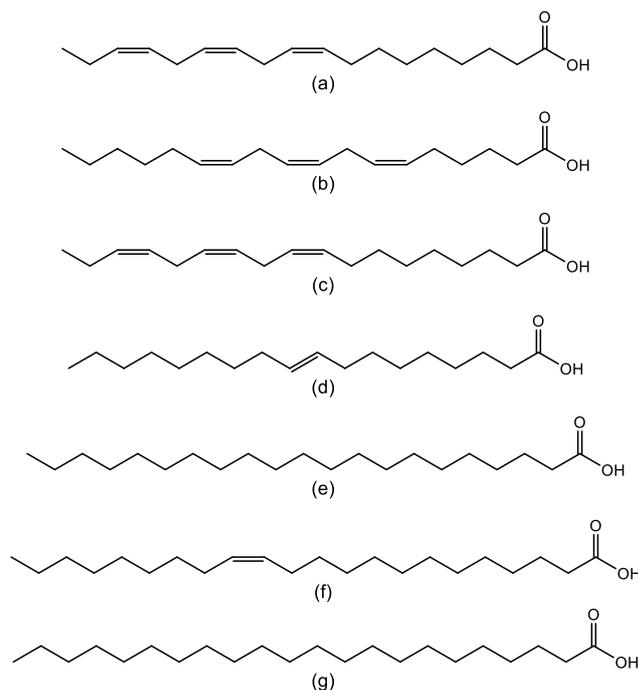


Figura 1.45 – Fórmulas estruturais de (a) ácido α -linoleico, (b) ácido γ -linolênico, (c) ácido linoleico, (d) ácido elaídico, (e) ácido heneicosanóico, (f) ácido erúcico e (g) ácido docasonóico.

O trabalho desenvolvido por Albinssad et al.¹³³ envolveu a medição de pressões de vapor e o cálculo de entalpias de vaporização para o nonadecanol, isofitol, *trans*- e *cis*-fitol e (2*E*,7*R*,11*R*)-fitol (figura 1.46), por cromatografia gasosa, usando uma série de alcanos como padrões. Para os fitóis as pressões de vapor foram medidas entre [298,15 – 450] K e para o 1-nonadecanol entre [298,15 – 550] K. As pressões de vapor para o isofitol a temperaturas elevadas são concordantes relativamente aos valores da literatura²¹¹, contudo a entalpia de vaporização calculada à temperatura média, a 454,1 K, difere significativamente do valor da literatura²¹¹.

O fitol e o isofitol são substâncias comerciais importantes. Os isómeros *trans* e *cis*-fitol possuem uma variedade de propriedades com aplicação na indústria farmacêutica, para além de serem usados na formulação de fragrâncias. O isofitol apresenta uma fragrância e aroma similar ao fitol e é usado como intermediário na síntese das vitaminas E e F1.

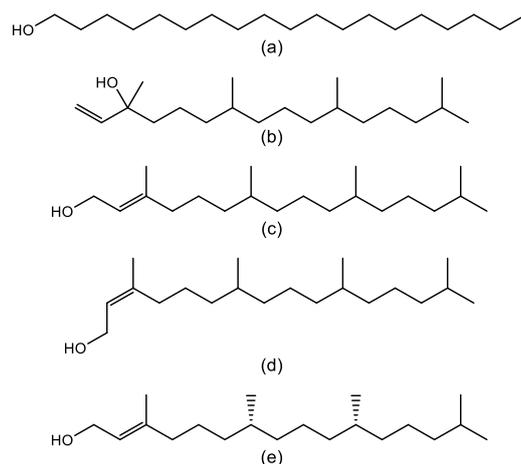


Figura 1.46 – Fórmulas de estrutura de (a) nonadecanol, (b) isofitol, (c) *trans*-fitol e (d) *cis*-fitol e (e) (2*E*,7*R*,11*R*)-fitol.

As entalpias de vaporização de uma série ésteres metílicos de ácidos gordos insaturados, entre eles o oleato de metilo, o linoleato de metilo e o linolenato de metilo (figura 1.47), foram calculados por Lipkind et al¹³⁴ através de medições de pressões de vapor por cromatografia gasosa, para um intervalo de temperaturas compreendido entre [298,15 – 450] K.

Os ésteres metílicos de ácidos gordos fazem parte de um grupo de ésteres com o potencial de substituir os hidrocarbonetos de cloro em processos industriais²¹², lubrificantes e no óleo diesel²¹³.

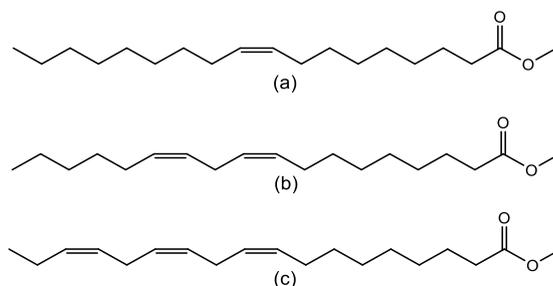


Figura 1.47 – Fórmulas estruturais de (a) oleato de metilo, (b) linoleato de metilo e (c) linolenato de metilo.

No trabalho desenvolvido por Gobble e Chickos¹¹⁷ para além da medição de pressões de vapor e cálculo das entalpias de vaporização de ftalatos dialquílicos, também estudaram alcanos e ésteres alifáticos, entre eles o eicosano, docosano, hexadecanoato de metilo, octadecanoato de metilo, octadecanoato de etilo, (figura 1.48), utilizando a cromatografia gasosa com recurso a dois métodos, o método de correlação e o tempo de retenção.

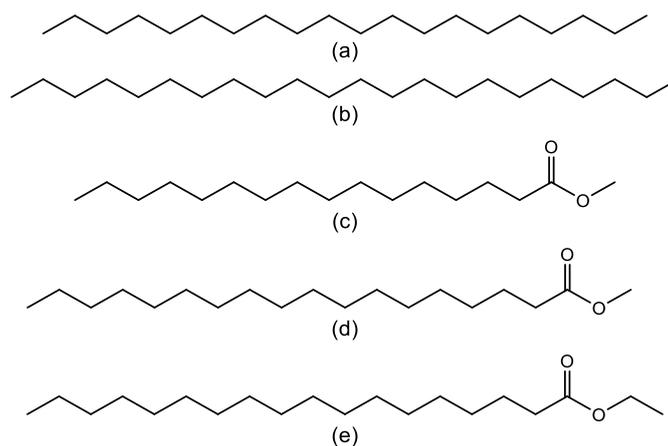


Figura 1.48 – Fórmulas estruturais de (a) eicosano, (b) docosano, (c) hexadecanoato de metilo, (d) octadecanoato de metilo e (e) octadecanoato de etilo.

A tabela 1.12 sumariza a informação termodinâmica, a $T = 298,15$ K recolhida para compostos lineares.

Tabela 1.12 – Valores termodinâmicos reportados na literatura, a $T = 298,15$ K, para compostos lineares.

Nome (CAS)	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas	
		$\Delta_{cr,l}^{l,g} H_m^o$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2E,3,7R,11R-pitol (150-86-7)	(l→g)	$117,4 \pm 2,0$ (CG) ¹³³	—
2-metilbutanoato de butilo (15706-73-7)	(l→g)	$54,4 \pm 0,3$ (MT) ⁹⁶	—
2-metilpentanoato de etilo (39255-32-8)	(l→g)	$48,4 \pm 1,5$ (CG) ¹¹⁵	—
3,3-dimetilbutanoato de metilo (10250-48-3)	(l→g)	$43,85 \pm 0,16$ (MT) ⁹⁶	—
3-hidroxibutirato de etilo (5405-41-4)	(l→g)	$55,9 \pm 0,6$ (CG) ¹¹⁵	—
3-hidroxihexanoato de etilo (2305-25-1)	(l→g)	$61,9 \pm 0,6$ (CG) ¹¹⁵	—
acetato de 3-metil-2- butenilo (1191-16-8)	(l→g)	$47,8 \pm 1,5$ (CG) ¹¹⁵	—
acetato de citronelilo (150-84-5)	(l→g)	$67,8 \pm 1,8$ (CG) ¹¹⁵	—
acetato de decilo (112-17-4)	(l→g)	$70,2 \pm 0,3$ (MT) ⁹⁵	—

Acrónimos para os métodos utilizados: C- calculado; CG – correlação por cromatografia gasosa; MT – método de transpiração

Referências usadas: ⁹⁵ Krasnykh et al.; ⁹⁶ Verevkin e Emel'yanenko; ¹¹⁵ Temprado e Chickos; ¹³³ Albinssad et al.

.../...

Tabela 1.12 (continuação)

Nome (CAS)	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas	
		$\Delta_{cr,l}^{l,g} H_m^p$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o$ / kJ·mol ⁻¹
acetato de dodecilo (112-66-3)	(l→g)	79,64 ± 0,31 (MT) ⁹⁵	—
acetato de heptilo (112-06-1)	(l→g)	57,1 ± 0,2 (MT) ⁹⁵	—
acetato de hexadecilo (629-70-9)	(l→g)	98,1 ± 0,5 (C) ⁹⁵	—
acetato de hexilo (142-92-7)	(l→g)	51,9 ± 0,3 (MT) ⁹⁵	—
acetato de linalilo (115-95-7)	(l→g)	62,5 ± 0,6 (CG) ¹¹⁵	—
acetato de nonilo (143-13-5)	(l→g)	66,2 ± 0,2 (MT) ⁹⁵	—
acetato de octadecilo (822-23-1)	(l→g)	107,2 ± 0,5 (C) ⁹⁵	—
acetato de octilo (112-14-1)	(l→g)	60,7 ± 0,4 (MT) ⁹⁵	—
acetato de tetradecilo (638-59-5)	(l→g)	89,86 ± 0,20 (MT) ⁹⁵	—
acetato de <i>trans,trans</i> - 2,4-hexadienilo (1516-17-2)	(l→g)	54,7 ± 1,4 (CG) ¹¹⁹	—

Acrónimos para os métodos utilizados: C- calculado; CG – correlação por cromatografia gasosa; MT – método de transpiração

Referências usadas: ⁹⁵ Krasnykh et al.; ¹¹⁵ Temprado e Chickos; ¹¹⁹ Kozlovskiy et al.;

.../...

Tabela 1.12 (Continuação)

Nome (CAS)	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas	
		$\Delta_{cr,l}^{l,g} H_m^p$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o$ / kJ·mol ⁻¹
acetato de tridecilo (1072-33-9)	(l→g)	84,7 ± 0,5 (C) ⁹⁵ 84,4 ± 0,5 (C) ⁹⁵	—
acetato de undecilo (1731-81-3)	(l→g)	75,13 ± 0,34 (MT) ⁹⁵	—
acetoína (513-86-0)	(l→g)	48,7 ± 0,4 (CG) ¹¹⁵	—
ácido docasonóico (112-85-6)	(l→g)	154,7 ± 7,3 (CG) ¹³²	—
ácido elaídico (112-79-8)	(l→g)	133,0 ± 10,3 (CG) ¹³²	—
ácido erúcico (112-86-7)	(l→g)	154,5 ± 7,3 (CG) ¹³²	—
ácido heneicosanóico (2363-71-5)	(l→g)	149,2 ± 7,1 (CG) ¹³²	—
ácido linoleico (60-33-3)	(l→g)	134,1 ± 10,3 (CG) ¹³²	—
ácido oleico (112-80-1)	(l→g)	132,6 ± 6,6 (CG) ¹³⁰	—
ácido α-linoleico (463-40-1)	(l→g)	136,9 ± 10,4 (CG) ¹³²	—
ácido γ-linolênico (506-26-3)	(l→g)	135,9 ± 6,8 (CG) ¹³²	—
adipato de dimetilo (627-93-0)	(l→g)	67,14 ± 0,30 (MT) ⁹⁴	—
azelato de dimetilo (1732-10-1)	(l→g)	82,26 ± 0,35 (MT) ⁹⁷	—

Acrónimos para os métodos utilizados: C- calculado; CG – cromatografia gasosa; MT – método de transpiração
Referências usadas: ⁹⁴ Vasilsova et al.; ⁹⁵ Krasnykh et al.; ⁹⁷ Verevkin et al.; ¹¹⁵ Temprado et al.; ¹³⁰ Orf et al.;
¹³² Wilson e Chickos

.../...

Tabela 1.12 (Continuação)

Nome (CAS)	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas	
		$\Delta_{cr,l}^{l,g} H_m^o$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o$ / kJ·mol ⁻¹
butanoato de metilo (623-42-7)	(l→g)	40,28 ± 0,49 (MT) ⁹⁶	—
butanoato de terc- amilo (2050-00-2)	(l→g)	50,23 ± 0,23 (MT) ⁹⁶	—
butirato de <i>cis</i> -3- hexenilo (16491-36-4)	(l→g)	59,9 ± 1,7 (CG) ¹¹⁵	—
butirato de heptilo (5870-93-9)	(l→g)	65,1 ± 1,1 (CG) ¹¹⁵	—
butirato de pentilo (540-18-1)	(l→g)	53,6 ± 0,6 (CG) ¹¹⁵	—
<i>cis</i> -3-hexen-1-ol (928-96-1)	(l→g)	58,2978 ± 0,0049 (ME) ¹¹²	16,2545 ± 0,0003 (ME) ¹¹²
<i>cis</i> -3-hexenil-2- metilbutirato (53398-85-9)	(l→g)	61,5 ± 0,6 (CG) ¹¹⁵	—
<i>cis</i> -fitol (854039-21-7)	(l→g)	115,8 ± 1,9 (CG) ¹³³	—
<i>cis</i> -nerolidol (3790-78-1)	(l→g)	91,4 ± 1,5 (CG) ¹²⁷	—
citronelol (106-22-9)	(l→g)	63,50 (CG) ⁹³	—
docosano (629-97-0)	(l→g)	111,0 ± 0,1 (CG) ¹¹⁷ 110,0 ± 3,4 (CG) ¹¹⁷	—
eicosano (112-95-8)	(l→g)	100,4 ± 2,9 (CG) ¹¹⁷ 103,9 ± 3,2 (CG) ¹¹⁷	—

Acrónimos para os métodos utilizados: CG – cromatografia gasosa; ME – método estático; MT – método de transpiração;
Referências usadas: ⁹³ Hoskovec et al.; ⁹⁶ Verevkin e Emel'yanenko; ¹¹² Štejfa et al.; ¹¹⁵ Temprado et al.;
¹¹⁷ Gobble e Chickos; ¹²⁷ Nelson e Chickos; ¹³³ Albinssad et al.

.../...

Tabela 1.12 (Continuação)

Nome (CAS)	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas	
		$\Delta_{cr,l}^{l,g} H_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g G_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹
eicosano (112-95-8)	(l→g)	100,4 ± 2,9 (CG) ¹¹⁷ 103,9 ± 3,2 (CG) ¹¹⁷	—
etanoato de terc- amilo (625-16-1)	(l→g)	40,29 ± 0,21 (MT) ⁹⁶	—
(E)-β-farneceno (18794-84-8)	(l→g)	72,50 (CG) ⁹³	—
geranial (5392-40-5)	(l→g)	62,54 (CG) ⁹³	—
geraniol (106-24-1)	(l→g)	76,8779 ± 0,0514 (ME) ¹¹⁰	26,9801 ± 0,0055 (ME) ¹¹⁰
glutarato de dimetilo (1119-40-0)	(l→g)	65,7 ± 0,4 (MT) ⁹⁷	—
heptanoato de metilo (106-73-0)	(l→g)	53,2 ± 0,2 (MT) ⁹⁶	—
hex-1-en-3-ol (4798-44-1)	(l→g)	55,2434 ± 0,0113 (ME) ¹¹²	13,3548 ± 0,0005 (ME) ¹¹²
hexadecanoato de metilo (112-39-0)	(l→g)	95,3 ± 4,3 (CG) ¹¹⁷ 101,8 ± 3,1 (CG) ¹¹⁷	—
hexanoato de metilo (106-70-7)	(l→g)	48,40 ± 0,24 (MT) ⁹⁶	—
hexanoato de alilo (123-68-2)	(l→g)	55,2 ± 1,6 (CG) ¹¹⁵	—

Acrónimos para os métodos utilizados: CG – cromatografia gasosa; ME – método estático; MT – método de transpiração;
Referências usadas: ⁹³ Hoskovec et al.; ⁹⁶ Verevkin e Emel'yanenko; ⁹⁷ Verevkin et al.; ¹¹⁰ Štejfa et al.; ¹¹² Štejfa et al.;
¹¹⁵ Temprado et al.; ¹¹⁷ Gobble e Chickos.

.../...

Tabela 1.12 (Continuação)

Nome (CAS)	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas	
		$\Delta_{cr,l}^{l,g} H_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g G_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹
hexanol (111-27-3)	(l→g)	61,7636 ± 0,0086 (ME) ¹¹²	17,1245 ± 0,0004 (ME) ¹¹²
isobutirato de isoamilo (2050-01-3)	(l→g)	51,7 ± 1,6 (CG) ¹¹⁹	—
isobutirato de isobutilo (97-85-8)	(l→g)	48,49 ± 0,22 (MT) ⁹⁶	—
isofitol (505-32-8)	(l→g)	109,9 ± 2,2 (CG) ¹³³	—
linalol (78-70-6)	(l→g)	55,25 (CG) ⁹³	—
linoleato de metilo (112-63-0)	(l→g)	107,8 ± 0,6 (CG) ¹³⁴	—
linolenato de metilo (301-00-8)	(l→g)	110,5 ± 0,5 (CG) ¹³⁴	—
malonato de dimetilo (108-59-8)	(l→g)	57,53 ± 0,33 (MT) ⁹⁷	—
neral (106-26-3)	(l→g)	60,18 (CG) ⁹³	—
nonadecanol (1454-84-8)	(l→g)	121,5 ± 2,2 (CG) ¹³³	—
octadecanoato de etilo (111-61-5)	(l→g)	109,7 ± 0,3 (CG) ¹¹⁷ 109,3 ± 3,2 (CG) ¹¹⁷	—

Acrónimos para os métodos utilizados: CG – correlação por cromatografia gasosa; ME – método estático; MT – método de transpiração;

Referências usadas: ⁹³ Hoskovec et al.; ⁹⁶ Verevkin e Emel'yanenko; ⁹⁷ Verevkin et al.; ¹¹² Štejfa et al.; ¹¹⁷ Gobble e Chickos; ¹¹⁹ Kozlovskiy et al.; ¹³³ Albinssad et al.; ¹³⁴ Lipkind et al.

.../...

Tabela 1.12 (Continuação)

Nome (CAS)	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas	
		$\Delta_{cr,l}^{l,g}H_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^gG_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹
octadecanoato de metilo (112-61-8)	(l→g)	107,9 ± 4,2 (CG) ¹¹⁷	—
oleato de metilo (112-62-9)	(l→g)	106,2 ± 0,7 (CG) ¹³⁴	—
pentanoato de metilo (624-24-8)	(l→g)	47,34 ± 0,32 (MT) ⁹⁶	—
pimelato de dimetilo (1732-08-7)	(l→g)	73,48 ± 0,37 (MT) ⁹⁷	—
pivalato de butilo (5129-37-3)	(l→g)	49,45 ± 0,21 (MT) ⁹⁶	—
propanoato de <i>terc</i> -amilo (34949-22-9)	(l→g)	45,31 ± 0,12 (MT) ⁹⁶	—
propionato de <i>cis</i> - 3-hexenilo (33467-74-2)	(l→g)	59,9 ± 1,7 (CG) ¹¹⁹	—
propionato de <i>cis</i> - 5-octonilo (196109-18-9)	(l→g)	65,3 ± 1,6 (CG) ¹¹⁹	—
sebacato de dimetilo (106-79-6)	(l→g)	86,38 ± 0,47 (MT) ⁹⁷	—
suberato de dimetilo (1732-09-8)	(l→g)	78,08 ± 0,19 (MT) ⁹⁷	—

Acrónimos para os métodos utilizados: CG –cromatografia gasosa; MT – método de transpiração;

Referências usadas: ⁹⁶ Verevkin e Emel'yanenko; ⁹⁷ Verevkin et al.; ¹¹⁷ Gobble e Chickos; ¹¹⁹ Kozlovskiy et al.;
¹³⁴ Lipkind et al.

.../...

Tabela 1.12 (Continuação)

Nome (CAS)	Transição de fase	Propriedades termodinâmicas	
		$\Delta_{cr,l}^{l,g} H_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g G_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹
<i>trans</i> -2-hexen-1-ol (928-95-0)	(l→g)	59,6147 ± 0,0073 (ME) ¹¹²	16,7758 ± 0,0004 (ME) ¹¹²
<i>trans</i> -fitol (253686-88-3)	(l→g)	117,1 ± 2,0 (CG) ¹³³	—
<i>trans</i> -nerolidol (40716-66-3)	(l→g)	92,7 ± 1,6 (CG) ¹²⁷	—
(-)- β -citronelol (7540-51-4)	(l→g)	77,2731 ± 0,0459 (ME) ¹¹⁰	26,4905 ± 0,0048 (ME) ¹¹⁰
β -mirceno (123-35-3)	(l→g)	49,4 ± 1,1 (CG) ¹²⁹	—

Acrónimos para os métodos utilizados: CG –cromatografia gasosa; ME – método estático;

Referências usadas: ¹¹⁰ Štejfa et al.; ¹¹² Štejfa et al.; ¹¹⁹ Kozlovskiy et al.; ¹²⁷ Nelson e Chickos; ¹²⁹ Umnahanant et al.;

¹³³ Albinssad et al.

2 Métodos e equipamentos

O estudo experimental das variações de energia associadas a transformações químicas e/ou físicas está contextualizado no âmbito da termodinâmica química. Existem vários equipamentos desenvolvidos para efetuar medições que permitem avaliar as energias envolvidas nestes fenómenos, destacando-se os usados no desenvolvimento do presente trabalho que envolvem técnicas calorimétricas e de efusão.

2.1 Calorimetria: generalidades

A calorimetria é a ciência que se dedica à medição do calor envolvido em processos a decorrer num determinado sistema, sendo os instrumentos usados genericamente designados calorímetros. Das experiências calorimétricas resultam termogramas, que refletem a variação da temperatura associada ao processo, ao longo do tempo.

Um calorímetro pode considerar-se composto, fundamentalmente, por duas partes: o vaso calorimétrico, VC, por vezes designado por célula calorimétrica, e a vizinhança, V, que pode corresponder a um banho termostaticado. O vaso calorimétrico deve proporcionar um excelente contacto térmico com os seus conteúdos.

Os calorímetros foram desenvolvidos ao longo do tempo para responder às necessidades inerentes a diversos estudos, tendo surgido diferentes formas de classificação dos calorímetros, de acordo com a adoção dos critérios relacionados, por exemplo, com o princípio de construção (célula única ou células gémeas) ou a forma de medição (transferência ou acumulação de calor) ou o método de operação (estático, fluxo ou de varrimento). Um determinado calorímetro pode, portanto, ser associado a diferentes sistemas de classificação dependendo das suas características. No âmbito deste trabalho, adotou-se a classificação de Zielenkiewicz²¹⁴, que está representada na figura 2.1. As condições de temperatura verificadas no vaso calorimétrico, T_{VC} , e na vizinhança, T_v , definem o critério que permite distinguir os diferentes calorímetros, sendo necessário conhecer se as temperaturas do vaso calorimétrico e da vizinhança são constantes ou variam em função do tempo, t ($= \text{const.}$ ou $\neq \text{const.}$), e estabelecer a relação entre elas, ΔT .

Através da figura 2.1, numa primeira instância, é possível distinguir os calorímetros como adiabáticos ($\Delta T = 0$) e não adiabáticos ($\Delta T \neq 0$), atendendo à forma

como se dão as trocas de calor entre o vaso calorimétrico e a vizinhança. Adicionalmente, tendo em conta as condições de temperatura da vizinhança ao longo do tempo, os calorímetros são frequentemente designados como isotérmicos ($T_V(t) = \text{const.}$) ou não isotérmicos ($T_V(t) \neq \text{const.}$). É de salientar que alguns calorímetros não adiabáticos apresentam um gradiente de temperatura estável ao longo do tempo ($\Delta T = \text{const.}$) e outros em que variam ($\Delta T \neq \text{const.}$), devido à variação de temperatura do vaso calorimétrico.

Apesar da calorimetria estar intimamente associada à Primeira Lei da Termodinâmica, as condições adiabáticas ou isotérmicas nunca são exatamente alcançadas. Desta forma são efetuadas correções para as diferenças referentes ao comportamento real do sistema em relação ao comportamento ideal.

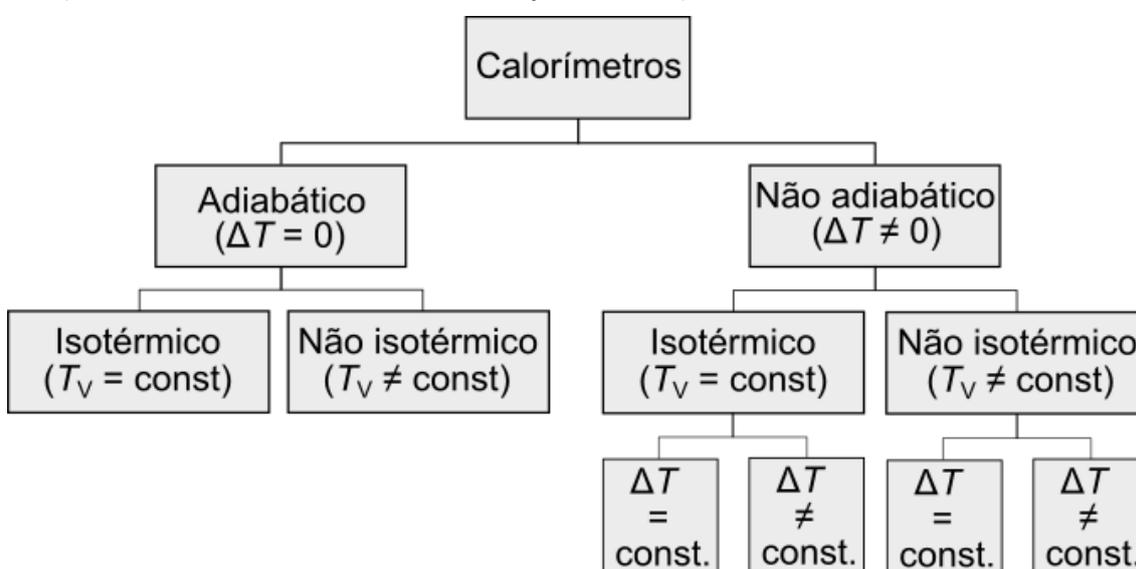


Figura 2.1 – Proposta de classificação de calorímetros apresentada por Zielenkiewicz, (adaptado da referência 214).

De acordo com a lei da conservação da energia, a energia não é gerada nem destruída, apenas pode ser transformada de uma forma para outra, ou transferida entre sistemas. A aplicação desta lei impõe que o sistema seja bem descrito, isto é, que o conjunto de variáveis que caracterizam o estado do sistema sejam bem definidas, tal como as suas transformações. Um sistema fechado pode variar a sua energia interna trocando energia sob a forma de calor e/ou trabalho. Assim, a variação na energia interna de um sistema, ΔU , é igual à energia sob a forma de calor, Q , mais o trabalho, W , envolvidos na transformação realizada, de acordo com a equação (2.1).

$$\Delta U = Q + W \quad (2.1)$$

Se o sistema desenvolver trabalho contra uma pressão constante, p , a equação anterior transforma-se de acordo com (2.2), em que ΔV corresponde à variação de volume.

$$\Delta U = Q - p \Delta V \quad (2.2)$$

A quantidade de calor absorvida ou libertada por um sistema pode ser quantificada dependendo do processo em questão. Em processos decorrendo a volume constante, a quantidade de calor é equivalente à variação de energia interna do sistema, ou seja, $W = 0$ e $Q = Q_v$, do qual resulta a equação:

$$\Delta U = Q_v \quad (2.3)$$

Caso o processo ocorra a pressão constante, p , a equação é reescrita de acordo com (2.4), em que V_i e V_f correspondem aos volumes inicial e final do sistema.

$$\Delta U = Q_p - p \cdot (V_f - V_i) \quad (2.4)$$

A relação (2.4) pode tomar a forma (2.5), explicitando a energia interna do sistema nos estados inicial, U_i , e final, U_f , e atendendo à definição de entalpia (2.6) resulta a relação (2.7).

$$Q_p = (U_f + p \cdot V_f) - (U_i + p \cdot V_i) \quad (2.5)$$

$$H = U + p \cdot V \quad (2.6)$$

$$Q_p = H_f - H_i = \Delta H \quad (2.7)$$

A variação da entalpia, ΔH , corresponde, então, à quantidade de calor envolvido no processo a pressão constante.

A relação entre ΔH e ΔU para uma dada reação é estabelecida pela equação (2.8), em que Δn_g corresponde à variação da quantidade de substância em fase gasosa que decorre na reação, sendo R a constante de gases e T a temperatura absoluta.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g \cdot R \cdot T \quad (2.8)$$

Nas transferências de energia calorífica, a medição do calor Q envolvido na transformação em estudo está relacionada com a variação da temperatura do sistema, ΔT , de acordo com (2.9), em que m representa a massa, c a capacidade calorífica mássica, e C a capacidade calorífica do sistema.

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T = C \cdot \Delta T \quad (2.9)$$

As expressões (2.10) e (2.11) relacionam as capacidades caloríficas a volume e a pressão constantes, C_V e C_p , com a variação de energia interna e a variação de entalpia, respetivamente.

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT \quad (2.10)$$

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad (2.11)$$

Nos sistemas calorimétricos, a transferência de calor pode assumir três formas distintas, nomeadamente a condução, a convecção ou a radiação. A condução de calor é a transferência de calor por fluxo ou difusão, sem qualquer transporte de massa. A convecção corresponde à troca de calor, por fluxo, de uma superfície em líquidos ou gases. Já a radiação consiste na transferência de calor entre duas superfícies sob a forma de ondas eletromagnéticas.

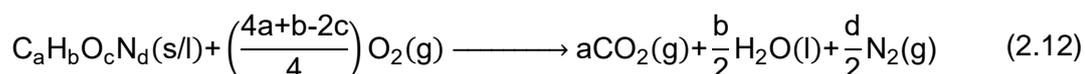
As transferências de calor assumem um papel de extrema importância em calorimetria, estando associadas a um gradiente de temperatura que implica erros na medição, como os associados a fugas térmicas. As fugas térmicas são fluxos de calor não detetados pelo sensor de medição, e por essa razão é importante minimizá-las.

2.1.1 Calorimetria de combustão em bomba estática

A entalpia molar de formação padrão de um composto, a uma determinada temperatura de referência, é definida como a variação de entalpia que ocorre na formação desse composto à pressão padrão, p^0 , de 0,1 MPa, a partir dos elementos químicos que o compõem, nos respetivos estados padrão, à mesma temperatura (normalmente a 298,15 K). Sendo na prática pouco provável formar um determinado composto através da combinação direta dos seus elementos, a alternativa para a determinação da sua entalpia de formação passa pelo estudo de uma reação

envolvendo esse composto, designadamente a sua combustão num meio oxidante. Os estudos termodinâmicos de combustão são predominantemente realizados com compostos orgânicos, em atmosfera de oxigénio, uma vez que na generalidade se consegue criar condições em que resultam combustões limpas e produtos bem definidos. A calorimetria de combustão é uma técnica que permite medir a variação de energia, associada a uma reação de combustão, a volume ou a pressão constante, $\Delta_c U_m^\circ$ ou $\Delta_c H_m^\circ$, respetivamente.

A composição qualitativa dos compostos sujeitos a estudo afeta a seleção do tipo de calorímetro de combustão. Deste modo, para compostos orgânicos que possuem na sua composição apenas carbono, hidrogénio, oxigénio e/ou azoto, como é o caso neste trabalho, utiliza-se a calorimetria de combustão em bomba estática como método experimental. A equação química que traduz a combustão de um composto orgânico ($C_aH_bO_cN_d$) é apresentada em pela equação química geral (2.12).



De um modo geral, esta técnica é executada num recipiente fechado, designada por bomba calorimétrica, em seio de oxigénio a elevada pressão, de modo a favorecer uma reação completa. A bomba é, então, transferida para um vaso calorimétrico contendo água, que por sua vez é colocado num banho termostizado, permitindo o controlo entre a troca de calor do sistema e a vizinhança. Esta técnica será posteriormente descrita com maior detalhe.

Neste trabalho, o calorímetro de combustão utilizado trata-se de um modelo não comercial, desenvolvido na Universidade do Porto^{215,216} com base no modelo de Dickinson²¹⁷, sendo constituído por uma bomba de combustão, o vaso calorimétrico e o banho termostizado.

A bomba de combustão utilizada (figura 1) corresponde ao modelo 1108 da Parr Instrument Company, Illianois, Estados Unidos da América, sendo construída em aço inoxidável e possuindo um volume interno de 0,340 dm³. A bomba é constituída pela cabeça (1), corpo (2) e colar (3), como observado na figura 2.2. Na cabeça da bomba situam-se duas válvulas, uma responsável pela admissão (A) e outra pela saída de gás (B), dois eléctrodos, um isolado (C) e outro que permita ligação terra (D), e ainda um pequeno espaço no qual se introduz um O-ring (E) e um anel metálico (F). No poste do eléctrodo de ligação terra localiza-se um anel de suporte (H), no qual será introduzido a

amostra. O tronco constitui o espaço onde ocorre a reação de combustão. Por sua vez, o colar permite encaixar as partes mencionadas e selar a bomba.

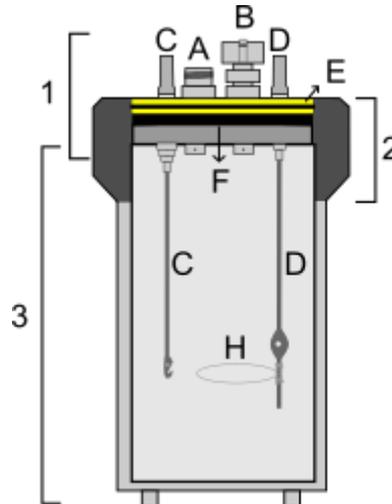


Figura 2.2 – Representação esquemática da bomba calorimétrica Parr Instruments 1108.

O vaso calorimétrico (figura 2.3), de cobre cromado, possui uma forma cilíndrica e tem acoplado uma área da mesma forma onde se localiza um agitador de pás (A). Na sua base é colocado um suporte de latão (B) cuja função passa por fixar a bomba no centro do vaso. Este tem uma tampa que possui dois orifícios (C e D) que permitem a ligação de um sensor de temperatura e do circuito de ignição (E), e ainda uma resistência de aquecimento acoplada (F).

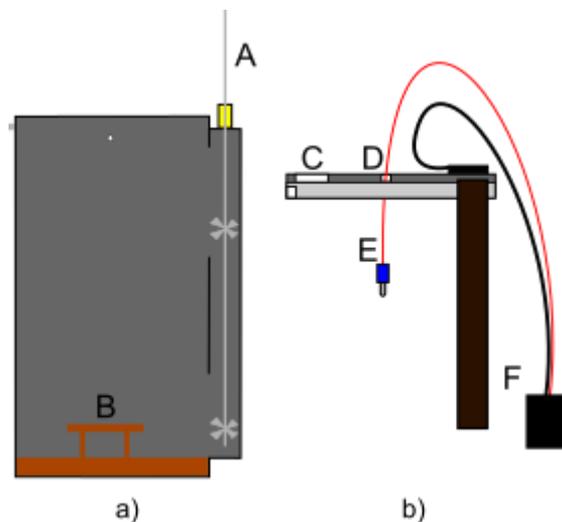


Figura 2.3 – Representação esquemática do a) vaso calorimétrico e b) tampa.

O banho termostático consiste num recipiente cilíndrico metálico, cuja área lateral está coberta por cortiça. Este encontra-se equipado por uma sonda TRONAC, resistências elétricas e por uma bomba centrífuga. O compartimento interior do banho termostático (figura 2.4) tem uma forma idêntica à do vaso calorimétrico, com

dimensões ligeiramente superiores, apresentado dois parafusos (A), em oposição, que permitem deslocar, na vertical, o vaso calorimétrico no sistema. A tampa do recipiente, possui três tubos, um para o sensor de temperatura (B), um para os fios elétricos (C) e outro para a haste do agitador (D).

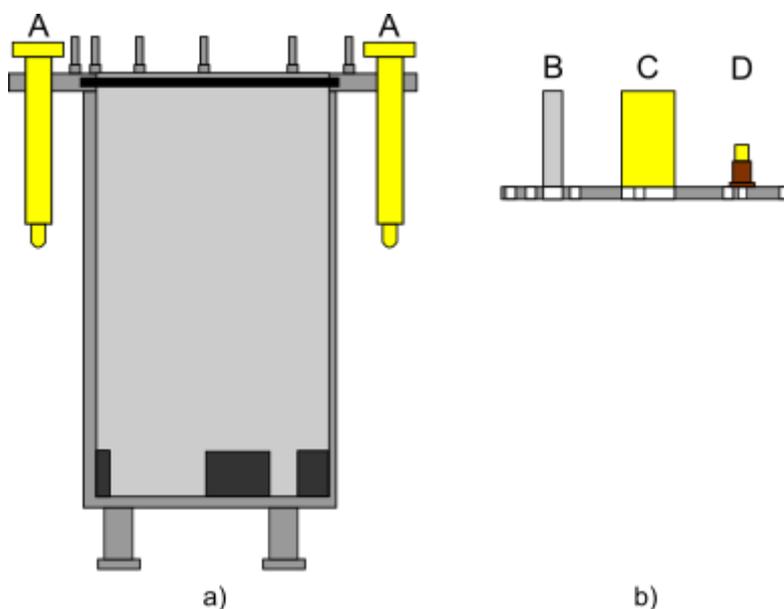


Figura 2.4 – Representação esquemática do compartimento interior do banho termostático: a) recipiente isotérmico e b) tampa.

A realização de uma experiência de combustão pode ser dividida por etapas, da seguinte forma:

- Preparação do banho termostático;
- Montagem da bomba de combustão;
- Montagem do sistema calorimétrico;
- Reação de combustão;
- Análise dos produtos de combustão.

De modo a preparar a água termostática, liga-se a bomba centrífuga e as resistências, que permitem a circulação da água pelo sistema e o aquecimento do banho pré-termostático, respetivamente, de modo que seja atingida a temperatura desejada, cerca de 301,15 K.

Na montagem da bomba, em primeiro lugar, é colocado um fio de platina entre os elétrodos que se alongam da cabeça da bomba. De seguida, amarra-se uma extremidade do rastilho de algodão no fio de platina. O cadinho é introduzido no suporte metálico, que está suspenso no elétrodo isolado, e a amostra é colocada em cima da outra extremidade do fio de algodão. Antes de fechar a bomba, é ainda adicionado 1,00 cm³ de água desionizada, para garantir a saturação da atmosfera da bomba em vapor

de água, de modo a que toda a água formada durante a combustão se encontre no estado líquido. Por fim, a bomba é desarejada, com repetidas passagens de oxigénio, antes de ser pressurizada a 3,04 MPa.

Antes de introduzir a bomba no vaso calorimétrico, é adicionada uma massa de 3116,3 g de água destilada no vaso, que é aquecida a uma temperatura próxima de $\sim 297,15$ K. Depois de efetuado a ligação entre a bomba e um condensador elétrico, o vaso calorimétrico é mergulhado no banho termostatizado. Posteriormente, é efetuado a ligação entre a haste do agitador de pás e o motor e, por fim, é colocado um termómetro no vaso calorimétrico. Assim que o sistema atinja uma temperatura próxima de 297,91 K é efetuada a aquisição e registo de dados de temperatura, com o programa LabTermo²¹⁸ e a ignição é realizada a 298,15 K.

Depois de finalizada a experiência calorimétrica, o sistema é, então, desmontado e a bomba removida para análise dos produtos de combustão, que consistem no dióxido de carbono e no ácido nítrico. A análise de dióxido de carbono envolve a determinação da massa de dióxido de carbono produzida pela combustão é realizada por gravimetria. Este método consiste num sistema de gases (figura 2.5), constituída por uma garrafa de oxigénio, que se liga à bomba através da válvula de entrada, que por sua vez, é conetada a um tubo em U, e a dois tubos de absorção, previamente oxigenados e pesados, em série, antes de se unirem a um manómetro, que permite o controlo da saída de gases.

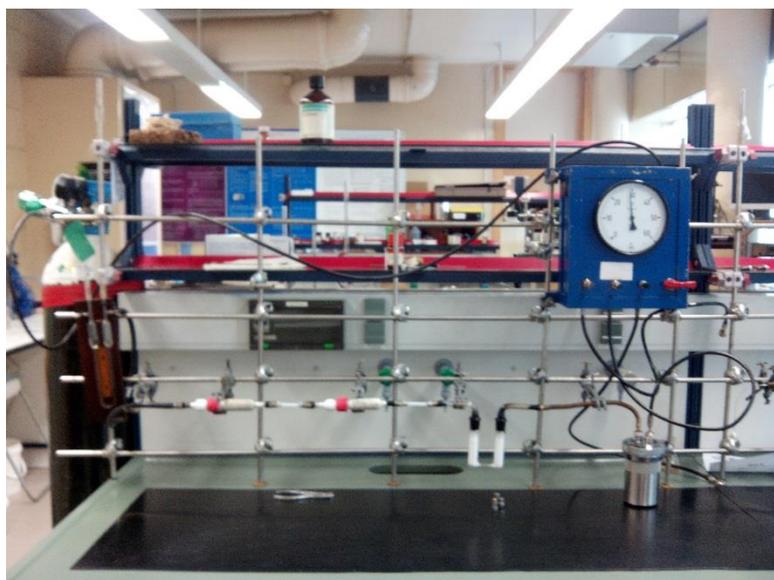


Figura 2.5 – Sistema de recolha de gases.

Na figura 2.6, estão representados em detalhe o tubo em U, contendo perclorato de magnésio, com a função de reter a água formada, e um tubo de absorção, contendo

ascarite (hidróxido de sódio disperso em sílica), e perclorato de magnésio. Durante a evacuação controlada dos gases contidos na bomba, o dióxido de carbono libertado reage com a ascarite, formando carbonato de sódio e água, como é demonstrado através da equação química (2.13). A água formada é retida pelo perclorato de magnésio.



Figura 2.6 – Tubo em U e tubo de absorção de dióxido de carbono.

Assim que a pressão interna da bomba iguala a pressão atmosférica, a bomba é novamente pressurizada em oxigénio, em duas ocasiões, de modo a garantir a remoção dos gases residuais desta.

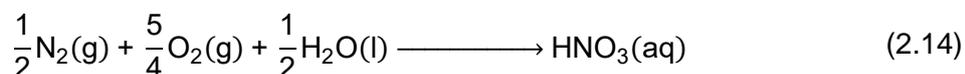
Os tubos de absorção são posteriormente pesados, e a massa de CO_2 é determinada por diferença. Esta diferença é posteriormente multiplicada pelo fator 1,0045²¹⁹, correspondente ao aumento de volume de ascarite na absorção de CO_2 (aumento de volume correspondente a 0,45 cm^3 por grama de CO_2 absorvido).

O quociente entre a massa de dióxido de carbono formado e a massa de dióxido de carbono esperado permite avaliar a extensão da reação, ou a possível presença de humidade no composto, (confirmado por Karl-Fischer).

Depois de finalizada a recolha, a bomba é aberta e verifica-se o seu interior de modo a detetar ou não vestígios de carbono. Se este for detetado em grandes quantidades e/ou fora do cadinho, a experiência deve ser rejeitada. Se for detetado uma pequena quantidade de carbono no cadinho este é quantificado pela variação de massa do cadinho.

Posteriormente, a determinação de ácido nítrico formado é efetuada por volumetria ácido-base da solução final da bomba, com solução aquosa de hidróxido de

sódio. O ácido nítrico é produto de uma reação paralela (2.14) que ocorre em todos os estudos de calorimetria de combustão, devido à presença de azoto residual proveniente da garrafa de oxigénio, e/ou do azoto que compõem a a estrutura da molécula em estudo.



O que resulta da experiência de combustão, propriamente dita, é um termograma constituído por vários pontos referente à evolução de temperatura do sistema ao longo do tempo, conforme observado na figura 2.7. Nesta figura, ΔT_{ad} corresponde à variação de temperatura em condições adiabáticas, T_{∞} define a temperatura de convergência, T_t é a temperatura da água termostatizada, T_i define a temperatura inicial do período principal, T_f corresponde à temperatura inicial do período final, t_i é o tempo inicial do período principal, e t_f define o tempo final do período final.

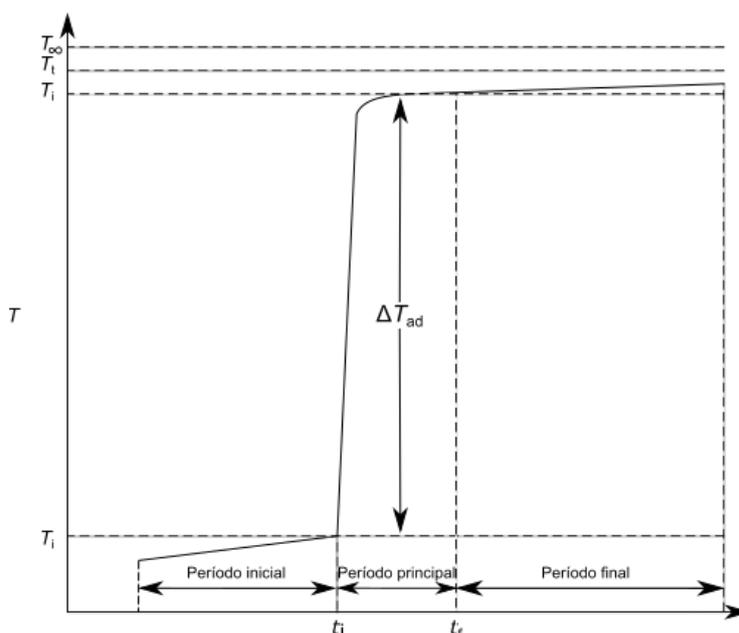


Figura 2.7 – Termograma típico de uma experiência de combustão.

As variações de temperatura observadas nos períodos inicial e final traduzem fundamentalmente o calor desenvolvido na agitação, e a transferência de calor entre o vaso calorimétrico e o banho termostatizado. A rápida variação de temperatura observada no período principal, deve-se à reação exotérmica, mas não só, uma vez que as contribuições referidas anteriormente também permanecem neste intervalo de tempo.

Neste tipo de calorímetros, a transferência de calor entre o vaso calorimétrico e o termostato obedece à lei de arrefecimento de Newton. A variação da temperatura no tempo durante os períodos inicial e final, $\frac{dT}{dt}$, é, portanto, descrita pela relação (2.15) em que u corresponde à soma de todas as constantes dos efeitos secundários provenientes da agitação, k refere-se à constante de arrefecimento, e T_{vc} corresponde à temperatura do vaso calorimétrico num determinado instante t .

$$\frac{dT}{dt} = u + k(T_v - T_{vc}) \quad (2.15)$$

Quando $T = T_\infty$, ou seja, $\frac{dT}{dt} = 0$, através da equação anterior obtém-se a expressão (2.16).

$$T_v = T_\infty - \frac{u}{k} \quad (2.16)$$

Os valores de u e k , ou T_∞ e k , podem ser determinadas através dos declives dos períodos inicial e final. Então, se a variação da temperatura no tempo durante os períodos inicial, g_i , e final, g_f , representam os valores de $\frac{dT}{dt}$, nas temperaturas médias, T_{mi} e T_{mf} , dos respetivos períodos, obtém-se a constante de arrefecimento do calorímetro, de acordo com a equação (2.17).

$$k = \frac{g_i - g_f}{T_{mf} - T_{mi}} \quad (2.17)$$

Uma terceira expressão que possibilita a determinação de $\frac{dT}{dt}$ sem envolver os termos u , T_t ou T_∞ , pode ser desenvolvida ao combinar a expressão (2.15) com a equação (2.18), dando origem à equação (2.19).

$$g_f = u + k(T_v - T_{mf}) \quad (2.18)$$

$$\frac{dT}{dt} = g_f + k(T_{mf} - T_{vc}) \quad (2.19)$$

A correção do aumento de temperatura, $\Delta T_{corr.}$, que deve ser adicionada ao aumento de temperatura observado ($T_f - T_i$) de modo a eliminar o efeito do calor

proveniente da agitação e de fugas térmicas, pode ser determinada através da integração de qualquer uma das seguintes equações.

$$\Delta T_{\text{corr.}} = -u(t_f - t_i) - k \int_{t_i}^{t_f} (T_v - T) dt = -[u + k(T_v - T_{\text{mp}})](t_f - t_i) \quad (2.20)$$

$$\Delta T_{\text{corr.}} = -k \int_{t_i}^{t_f} (T_{\infty} - T_{\text{vc}}) dt = -k(T_{\infty} - T_{\text{mp}})(t_f - t_i) \quad (2.21)$$

$$\Delta T_{\text{corr.}} = -g_f(t_f - t_i) - k \int_{t_i}^{t_f} (T_{\text{mf}} - T_{\text{vc}}) dt = -[g_f + k(T_{\text{mf}} - T_{\text{mp}})](t_f - t_i) \quad (2.22)$$

Nas equações anteriores, T_{mp} corresponde à temperatura média do declive do período principal. Este parâmetro é determinado através de uma integração numérica, pelo método Regnault-Pfaundler. Este método efetua n registos de temperaturas, T_n , a intervalos de tempos iguais, Δt , que corresponde a 10 segundos. A equação (2.23) traduz, então, a fórmula de cálculo de T_{mp} .

$$T_{\text{mp}} = \left\{ \sum_{r=2}^{n-1} T_n + \frac{T_i - T_f}{2} \right\} \frac{\Delta t}{t_f - t_i} = \left\{ \sum_{r=2}^{n-1} T_n + \frac{T_i - T_f}{2} \right\} \frac{1}{n-1} \quad (2.23)$$

Tendo em conta o que foi referido, a variação da temperatura é corrigida através da equação (2.24).

$$\Delta T_{\text{ad}} = T_f - T_i + \Delta T_{\text{corr}} \quad (2.24)$$

Na prática, a recolha de temperaturas e a determinação de ΔT_{ad} são efetuados pelo programa Labtermo²¹⁸.

A calibração do sistema calorimétrico permite determinar o seu equivalente energético, \mathcal{E} . Este é definido pela quantidade de energia necessária, sob a forma de calor, para aumentar a temperatura de todo o sistema, por uma unidade de temperatura. Atendendo a esta definição resulta a equação que se segue.

$$\mathcal{E} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (2.25)$$

Existem duas formas de determinar o equivalente energético do calorímetro, através da calibração elétrica, ou através da calibração por meio de uma substância de referência.

A calibração elétrica assume-se como a forma mais precisa para determinar \mathcal{E} . Contudo, a maioria dos calorímetros deste tipo não estão equipados para este tipo de operação. Neste caso, a alternativa passa por realizar experiências de combustão de uma substância de referência (padrão calorimétrico), cujo certificado energético seja bem estabelecido. A substância de referência padrão deve possuir um conjunto de características de modo a ser elegível como material de referência padrão (SRM do inglês Standard Reference Material). De seguida, é apresentado uma breve listagem desses atributos:

- sólido estável,
- facilmente comprimido em pastilhas,
- elevado grau de pureza,
- não é volátil,
- não é higroscópico,
- apresenta valor de energia de combustão certificado.

A substância de referência padrão usada para calibrar o nosso calorímetro foi o ácido benzoico (SRM 39j)²²⁰. No certificado de análise que acompanha este composto é indicado o valor de energia mássica de combustão de $(26434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, e as correções que devem ser aplicadas ao valor se as condições experimentais não coincidirem com as condições indicadas no mesmo.

Na prática, \mathcal{E} resulta da soma de dois componentes, como se verifica nas equações (2.26) e (2.27), um associado ao equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia, ϵ_{cal} , e outro ao equivalente energético dos conteúdos da bomba nas condições iniciais, ϵ_{ci} , ou finais, ϵ_{cf} , de um ensaio.

$$\epsilon_i = \epsilon_{\text{cal}} + \epsilon_{\text{ci}} \quad (2.26)$$

$$\epsilon_f = \epsilon_{\text{cal}} + \epsilon_{\text{cf}} \quad (2.27)$$

Tendo em conta o aumento de temperatura resultante da reação de combustão, ϵ_i é determinado à temperatura $T_f + \Delta T_{\text{corr}}$ e ϵ_f à temperatura T_i , conforme as equações (2.28) e (2.29), em que Q_T representa a quantidade de calor que seria libertado pelo sistema se as reações na bomba tivessem acontecido à temperatura constante T .

$$\varepsilon_i = \frac{Q_{T_f} + \Delta T_{\text{corr}}}{\Delta T} \quad (2.28)$$

$$\varepsilon_f = \frac{Q_{T_i}}{\Delta T} \quad (2.29)$$

Considerando a ignição da massa de ácido benzoico presente na bomba, m_{ab} , a uma determinada temperatura, as expressões (2.28) e (2.29) podem ser transformadas em (2.30) e (2.31), respetivamente.

$$\varepsilon_i = \frac{m_{\text{ab}} \left(-\Delta_c u_{\text{ab}}^{\circ}(T_f + \Delta T_{\text{corr}}) \right) + \Delta U_{\text{ign}} + \Delta U_{\text{HNO}_3} - \Delta U_{\text{carb}}}{\Delta T} \quad (2.30)$$

$$\varepsilon_f = \frac{m_{\text{ab}} \left(-\Delta_c u_{\text{ab}}^{\circ}(T_i) \right) + \Delta U_{\text{ign}} + \Delta U_{\text{HNO}_3} - \Delta U_{\text{carb}}}{\Delta T} \quad (2.31)$$

Nestas últimas equações $\Delta_c u_{\text{ab}}^{\circ}(T)$ representa a energia mássica de combustão do ácido benzoico, à temperatura T , sob as condições do processo de bomba, ΔU_{ign} corresponde à energia de ignição utilizada para queimar a amostra, ΔU_{HNO_3} , define a energia produzida para a formação do ácido nítrico e ΔU_{carb} é a energia produzida na eventual formação de carbono.

As expressões localizadas nos numeradores das equações (2.30) e (2.31) correspondem à variação de energia interna associado ao processo de bomba isotérmico, $\Delta U(\text{PBI})$.

O equivalente energético dos conteúdos da bomba, ε_c , é calculado através do somatório das capacidades caloríficas de todos os conteúdos da bomba. Ou seja, a determinação ε_{ci} e ε_{cf} é expressa pelas equações (2.32) e (2.33),

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{ci}} &= c_p(\text{ab}) m_{\text{ab}} + c_p(\text{alg}) m_{\text{alg}} + c_p(\text{plat}) m_{\text{plat}} + C_V(\text{O}_2, \text{g}) n_i(\text{O}_2) + \\ & c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + C_V(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) n_i(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{cf}} &= c_p(\text{plat}) m_{\text{plat}} + C_V(\text{CO}_2, \text{g}) n_f(\text{CO}_2, \text{g}) + C_V(\text{O}_2) n_f(\text{O}_2) + C_V(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ & n_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + c_p(\text{sol f}) m_{\text{sol f}} \end{aligned} \quad (2.33)$$

em que c_p representa a capacidade calorífica mássica a pressão constante, e C_V a capacidade calorífica molar a volume constante e $m_{sol f}$ a massa da solução final.

Combinando as expressões (2.30) e (2.31), e tendo em conta a temperatura de ignição, T_{ign} , da amostra, resulta a equação (2.34), que se transforma em (2.35) atendendo a (2.26) e (2.27).

$$\Delta U(\text{PBI}) = \varepsilon_f(T_{ign} - (T_f + \Delta T_{corr})) - \varepsilon_i(T_{ign} - T_i) \quad (2.34)$$

$$\Delta U(\text{PBI}) = (\varepsilon_{cal} + \varepsilon_{cf}) (T_{ign} - (T_f + \Delta T_{corr})) - (\varepsilon_{cal} + \varepsilon_{ci}) (T_{ign} - T_i) \quad (2.35)$$

A partir desta equação é possível determinar ε_{cal} ao colocar este parâmetro em evidência, como é demonstrado na seguinte equação.

$$\varepsilon_{cal} = \frac{\Delta U(\text{PBI}) - \varepsilon_{cf}(T_{ign} - T_f - \Delta T_{corr}) - \varepsilon_{ci}(-T_{ign} + T_i)}{\Delta T_{ad}} \quad (2.36)$$

De notar que ε_{cal} é associado a uma determinada massa de referência de água introduzida no vaso calorimétrico.

Como fora referido, de modo a quantificar o calor libertado durante uma experiência de combustão de um composto determina-se a variação de temperatura observada, para uma determinada massa de água. A equação (2.25) relaciona estas duas grandezas. O calor libertado corresponde à variação de energia interna associado ao processo de bomba isotérmico, ou seja, $Q = \Delta U(\text{PBI})$. A equação (2.37) define $\Delta U(\text{PBI})$ de uma reação de combustão de determinado composto através da expressão:

$$\Delta U(\text{PBI}) = -[\varepsilon_{cal} + \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_p(\text{H}_2\text{O}, l)] \Delta T_{ad} + \varepsilon_{cf}(T_{ign} - T_f - \Delta T_{corr}) + \varepsilon_{ci}(-T_{ign} + T_i) \quad (2.37)$$

Conhecendo $\Delta U(\text{PBI})$, e a contribuição energética de todos os “auxiliares” na combustão de determinado composto, bem como a da formação dos produtos, é possível determinar $\Delta_c u^\circ$, através da equação (2.38),

$$\Delta_c u^\circ = \frac{\Delta U(\text{PBI}) - (\Delta U_{alg} + \Delta U_{ac} + \Delta U_{ign} + \Delta U_{\text{HNO}_3} + \Delta U_{\Sigma} - \Delta U_{carb})}{m_{comp}} \quad (2.38)$$

em que, ΔU_{alg} corresponde à variação de energia de algodão, ΔU_{ac} à energia do auxiliar de combustão e ΔU_{Σ} às correções de energia interna para o estado padrão, comumente designado de correções de Washburn. Estas correções são descritas detalhadamente no apêndice A1.

A partir deste resultado é possível converter $\Delta_c u^{\circ}$, na variação de energia interna molar de combustão padrão, $\Delta_c U_m^{\circ}$, ao multiplicá-lo pela massa molar do composto, M_{comp} , como demonstrado pela fórmula:

$$\Delta_c U_m^{\circ} = \Delta_c u^{\circ} \cdot M_{\text{comp}} \quad (2.39)$$

Tendo em conta a equação (2.8) é possível converter a variação de energia interna molar de combustão padrão na entalpia molar de combustão padrão, resultando a expressão:

$$\Delta_c H_m^{\circ} = \Delta_c U_m^{\circ} + \Delta n_g RT \quad (2.40)$$

A Lei de Hess afirma que a variação total da entalpia para uma determinada reação química, ΔH_r° , depende apenas dos estados inicial e final. A equação (2.41) traduz o seu cálculo, correspondendo n_r e n_p correspondem ao número estequiométrico dos reagentes e dos produtos, respetivamente, e ΔH_f° à entalpia de formação padrão. Esta última é definida pela quantidade de calor libertado ou adquirido necessário para que seja formado um mole de composto atendendo aos seus constituintes elementares.

$$\Delta H_r^{\circ} = \sum n_p \Delta H_f^{\circ}(\text{produtos}) - \sum n_r \Delta H_f^{\circ}(\text{reagentes}) \quad (2.41)$$

Aplicando esta lei, é possível calcular a entalpia molar de formação padrão do composto estudado, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d)$, conforme a seguinte equação.

$$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d) = a\Delta_f H_m^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + \frac{b}{2}\Delta_f H_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \frac{d}{2}\Delta_f H_m^{\circ}(\text{N}_2, \text{g}) - \frac{4a + b - 2c}{4}\Delta_f H_m^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) - \Delta_c H_m^{\circ} \quad (2.42)$$

Sabendo que, a $T = 298,15 \text{ K}$,

$$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,51 \pm 0,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^{221}$$

$$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,83 \pm 0,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^{221}$$

$$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{N}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^{221}$$

$$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^{221}$$

2.1.2 Microcalorímetro Calvet

O sistema calorimétrico utilizado²²² permite a determinação direta do calor envolvido em processos de vaporização ou sublimação do composto em estudo. Trata-se de um equipamento constituído essencialmente por três partes: A) células calorimétricas, B) bloco isotérmico e C) sistema de vácuo, conforme está esquematizado na figura 2.8.

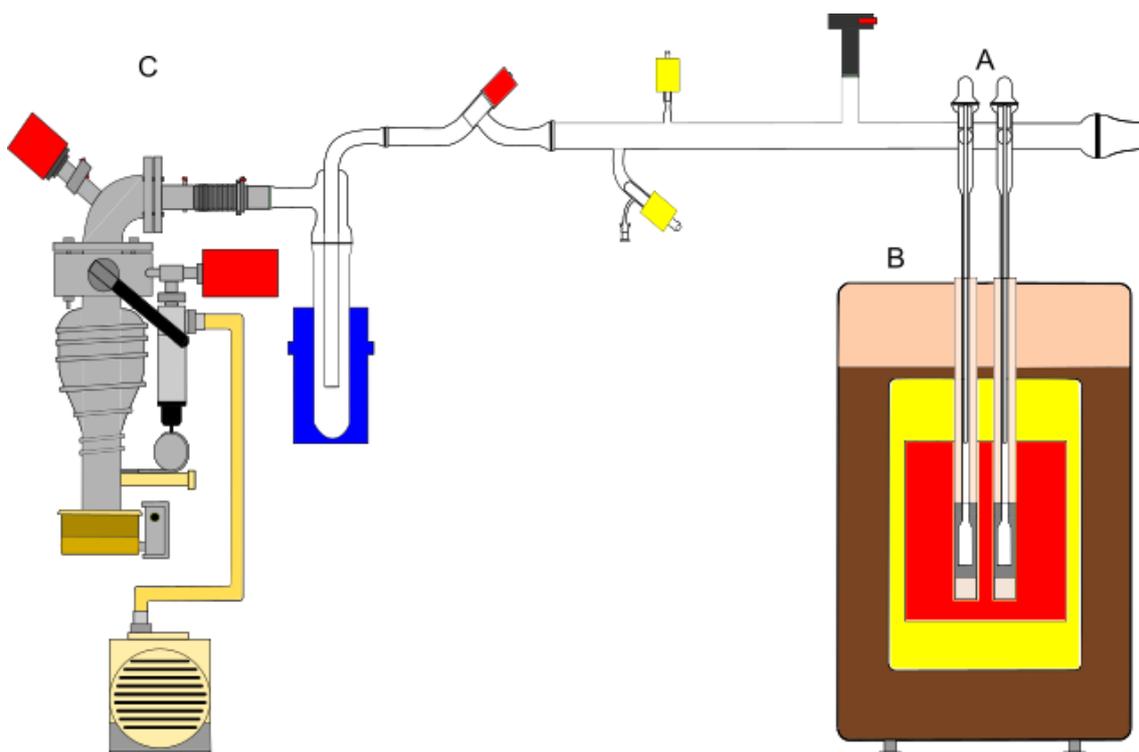


Figura 2.8 – Representação esquemática do microcalorímetro Calvet

O sistema de vácuo, é constituído por duas bombas, uma rotativa e outra difusora, e uma linha de vidro. A bomba rotativa é utilizada para realizar pré-vácuo, e para auxiliar a bomba difusora. A estas bombas estão ligados dois manómetros, Pirani e Penning, que permitem medir o vácuo no sistema durante o processo de pré-evacuação, e durante o processo de transição de fase, respetivamente. A linha de vidro é o meio que liga as bombas de vácuo ao bloco isotérmico. Esta possui duas válvulas que permitem controlar a admissão de ar, e um local que permite a instalação de uma “trap”, que é posteriormente imersa em azoto líquido. A trap tem como função reter vapores provenientes da amostra presente na respetiva célula, para evitar que alcancem as bombas, de modo a não as danificar.

As células calorimétricas são duas células gêmeas, uma célula para a amostra em estudo e outra de referência, posicionadas em oposição no centro do termostato. No interior destas, encontram-se prolongamentos de vidro que permitem repetir

experiências, sem remover as células da zona quente, uma vez que podem ser facilmente removidos e limpos, sem perturbar o equilíbrio térmico das células. As extremidades, que se situam no interior do bloco isotérmico, estão envolvidas cilindros metálicos para promover um melhor contato térmico na zona quente. O processo em estudo ocorre na célula de amostra, enquanto que a outra opera como referência, isto é, estabelece o zero de temperaturas, em relação ao qual se mede a variação térmica gerada pelo processo que decorre na célula de amostra.

O bloco isotérmico possui uma elevada capacidade calorífica e duas cavidades localizadas na parte central, onde estão localizadas as células calorimétricas. O interior deste, na zona que envolve o espaço onde ocorre o processo em estudo, é coberto por duas termopilhas que são constituídas por conjuntos de termopares ligados em série e organizados de forma regular. As termopilhas não só agem como um sensor de temperatura entre a superfície externa da célula calorimétrica e a superfície interna do bloco, como também servem de ponte térmica entre os dois componentes, tirando partido do princípio de condução de calor. O fluxo de calor resultante da transferência de calor entre as células é compensado pela libertação de calor através do efeito Peltier. O sinal medido a partir desta transferência corresponde a uma diferença de potencial gerado entre as células de referência e de amostra. Este bloco é revestido por material cerâmico.

Para além das partes referidas, o microcalorímetro possui um sistema de controlo G11 que permite controlar e medir a temperatura do sistema calorimétrico. Para além disso, também amplifica e digitaliza o sinal proveniente dos termopares. O sinal obtido, que resulta do fluxo de calor, Φ , observado nas células calorimétricas, corresponde a uma diferença de potencial (μV), convertida em unidades de potência a partir da expressão (2.43).

$$\Phi(\text{mW}) = \frac{\Phi(\mu\text{V})}{S} \quad (2.43)$$

em que, S representa o coeficiente de sensibilidade, obtido a partir da calibração do calorímetro a diversas temperaturas.

A aquisição e análise dos dados adquiridos é realizada através de um computador programado com Setsoft²²³.

Não existe qualquer teoria que consiga ter em conta todos os detalhes de um calorímetro de fluxo de calor real. Por este motivo, foi necessário desenvolver um modelo teórico de modo a simplificar o funcionamento desta técnica experimental,

descrevendo a relação entre a força eletromotriz das termopilhas e o fluxo de calor entre as células calorimétricas (figura 2.9).

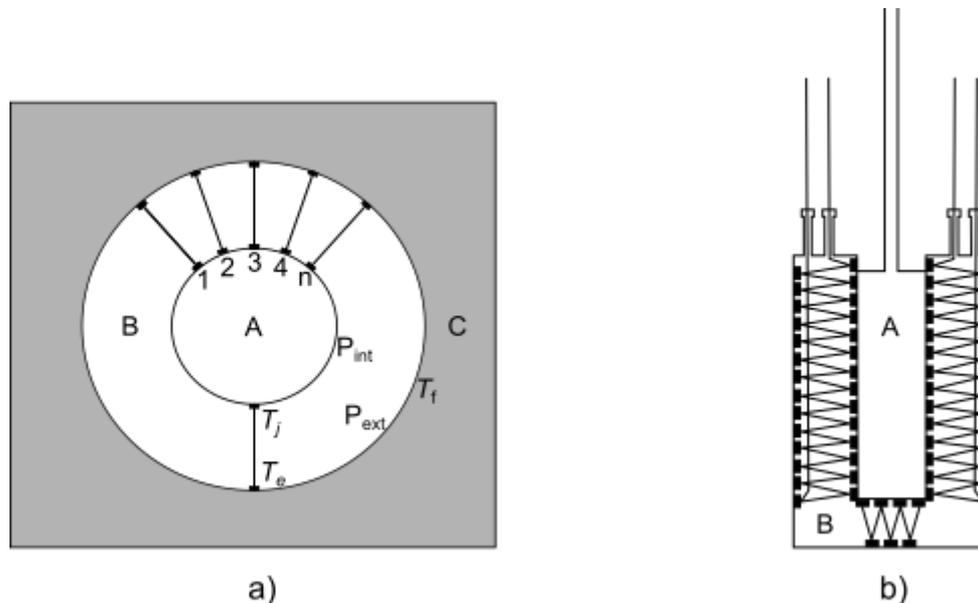


Figura 2.9 – Esquema de um modelo teórico de uma célula calorimétrica de fluxo de calor: a) corte horizontal; b) corte vertical.

O processo em estudo ocorre na célula calorimétrica (A). Esta é rodeada por n junções (j) de termopares devidamente distribuídos uniformemente de forma a envolver toda a célula. Os termopares fazem a ligação da parede externa da célula calorimétrica, que corresponde à parede interna da termopilha, P_{int} , até à parede interior do bloco isotérmico que, por sua vez, corresponde à parede externa da termopilha, P_{ext} . O bloco isotérmico é mantido a uma temperatura constante, T_e .

Cada junção da pilha ocupa a área J , na parede interna. Entre cada junção existe uma área desocupada, designada por J' . A temperatura para uma determinada junção na parede interna da termopilha corresponde a T_j .

Como a área total $J + J'$ é pequena, supõe-se que T_j não só mede a temperatura da junção, como também da área descoberta adjacente. Contudo, a temperatura para uma determinada junção e área adjacente pode ser diferente de T_j .

O fluxo de calor, Φ_j , de uma área $J+J'$, associada a uma determinada junção é, em parte, conduzido pelo filamento do termopar. Uma vez que λ corresponde a uma fração do fluxo de calor conduzido, $(1-\lambda)$ corresponde à fração perdida por outros meios, como a condução, convecção ou radiação, a fração do fluxo de calor, $\lambda\Phi_j$, conduzido pode ser descrita pela equação (2.44), em que c corresponde à condutividade térmica de um termopar.

$$\lambda\Phi_j = c(T_j - T_e) \quad (2.44)$$

Desta forma, assumindo que o fluxo de calor que realiza trabalho no microcalorímetro varia dentro de um intervalo relativamente pequeno e que λ é consequentemente constante e independente de Φ , o fluxo de calor total emitido pela área J+J' é quantificado pela equação:

$$\Phi_j = \frac{c}{\lambda}(T_j - T_e) \quad (2.45)$$

Portanto, o fluxo de calor total, para um número de junções idênticos, n, traduz-se pela equação (2.46).

$$\Phi = \frac{c}{\lambda} \sum_{j=1}^n (T_j - T_e) \quad (2.46)$$

Por outro lado, a força eletromotriz, e_j , desenvolvida num determinado termopar, e_j , dá-se pela equação (2.47), em que \mathcal{E} corresponde à potência termoelétrica do termopar.

$$e_j = \mathcal{E}(T_j - T_e) \quad (2.47)$$

Como todos os termopares estão ligados em série, a força eletromotriz total, E, produzida por n termopares j é traduzida pela equação (2.48).

$$E = \mathcal{E} \sum_{j=1}^n (T_j - T_e) \quad (2.48)$$

Através da combinação das equações (2.46) e (2.48) obtém-se a equação:

$$E = \frac{\mathcal{E}\lambda}{c} \Phi \quad (2.49)$$

Esta sugere que a força eletromotriz gerada pela termopilha, E, seja proporcional ao fluxo de calor total da parede interna desta, independentemente das flutuações de temperatura no calorímetro.

Para que força eletromotriz total seja idêntica à força eletromotriz gerada pela termopilha, é necessário que todas as junções da parede interna sejam mantidas à temperatura T_{int} , de acordo com a equação (2.50).

$$E = \mathcal{E} \sum_{j=1}^n (T_{int} - T_e) = n\mathcal{E}(T_j - T_e) \quad (2.50)$$

Da mesma forma, a equação (2.46) pode transformar-se na equação (2.51), em que p corresponde ao coeficiente de transferência de calor, para que haja uma diferença unitária da temperatura entre a célula e o bloco, uma vez que por comparação das equações (2.45) e (2.50) é demonstrado que p se define pela equação (2.52).

$$\Phi = p(T_{int} - T_e) \quad (2.51)$$

$$p = \frac{nc}{\lambda} \quad (2.52)$$

Parte da potência calorífica desenvolvida numa célula, W , no momento t , é transferida para o bloco isotérmico, sob a forma de fluxo de calor. Esta é proporcional à diferença de temperatura, entre as paredes internas e externas da termopilha. O fluxo de calor correspondente é, então, definido pela equação (2.53).

$$\Phi = p(T_{int} - T_e) = pT \quad (2.53)$$

A outra parte da potência calorífica permanece na célula, causando um aumento de temperatura, dT , num determinado período de tempo, dt . A quantidade de potência calorífica absorvida pela célula é, então, descrita por $\mu \frac{dT}{dt}$, tendo em a conta a capacidade calorífica do conteúdo da célula, μ . A potência calorífica desenvolvida na célula traduz-se pela expressão:

$$W = pT + \mu \frac{dT}{dt} \quad (2.54)$$

Esta equação, designa-se por equação de Tian e é aplicada em calorímetros de fluxo de calor na suposição de que a temperatura dos conteúdos da célula, e todos os pontos da parede interna da termopilha é a mesma, num determinado momento.

A partir da equação (2.44) sabe-se que o desvio do sinal registado, Δ , é proporcional a T . Isto é evidenciado pela equação (2.55), se desprezarmos a inércia mecânica das partes móveis do galvanómetro,

$$\Delta = gT \quad (2.55)$$

em que, g corresponde à constante de proporcionalidade. Esta inclui parâmetros como o número de termopares, a potência calorífica da termopilha, e o contributo do amplificador do sinal. A equação de Tian pode, então, ser reescrita para a expressão:

$$W = \frac{\rho}{g} \Delta + \frac{\mu}{g} \frac{d\Delta}{dt} \quad (2.56)$$

A quantidade de calor desenvolvida pelo processo em estudo, Q_t^t , é determinada pela integração da equação de Tian, que resulta na expressão (2.57).

$$Q_t^t = \frac{\rho}{g} \int_t^t \Delta dt + \frac{\mu}{g} \int_t^t d\Delta \quad (2.57)$$

Quando os efeitos de Joule ou de Peltier são aplicados para compensar o calor absorvido ou libertado por uma célula calorimétrica, o calor total é quantificado pela equação:

$$Q_t^t = \frac{\rho}{g} \int_t^t \Delta dt + \frac{u}{g} \int_t^t d\Delta + \int_t^t W_{\text{Joule/Peltier}} dt \quad (2.58)$$

Antes de iniciar e depois de terminar a experiência, a segunda integral é anulada devido à leitura zero estável no registo. O calor total produzido durante a experiência é, portanto, dado pela expressão seguinte:

$$Q_t^t = \frac{\rho}{g} \int_{\text{experiência}} \Delta dt \quad (2.59)$$

Esta expressão traduz a área sob o termograma, figura 2.10. O coeficiente de proporcionalidade, $\frac{\rho}{g}$, é determinada através das experiências de calibração.

De notar que a capacidade calorífica da célula calorimétrica e os seus conteúdos, μ , presente no segundo termo da equação de Tian, desaparece da expressão final. Isto deve-se ao fato de todo o calor produzido na célula calorimétrica ser eventualmente transferido para o bloco calorimétrico, seja qual for a capacidade calorífica do interior da célula.

Devido à impossibilidade de cobrir o topo da célula com junções termopares, como ilustrado na figura 2.9, existe perda de calor. De modo a combater esta fuga térmica são realizadas experiências de calibração com substâncias de referência padrão.

É de salientar que a equação de Tian supõe:

- a temperatura da parede externa da termopilha, T_e , e conseqüentemente o bloco isotérmico, permanece constante;
- a temperatura T_i do interior da célula é uniforme.

A primeira condição é razoavelmente satisfeita quando o bloco calorimétrico apresenta uma capacidade calorífica elevada e quando a velocidade do fluxo de calor é baixa o suficiente para evitar a acumulação de calor na parede externa. A segunda condição, contudo, é fisicamente impossível de satisfazer uma vez que qualquer evolução de calor produz, necessariamente, fluxos de calor e gradientes de temperatura. A equação de Tian é adequada para processos que causam pequenas variações na temperatura do sistema calorimétrico, ainda que esteja sujeita a algumas correções aplicadas nas curvas registadas.

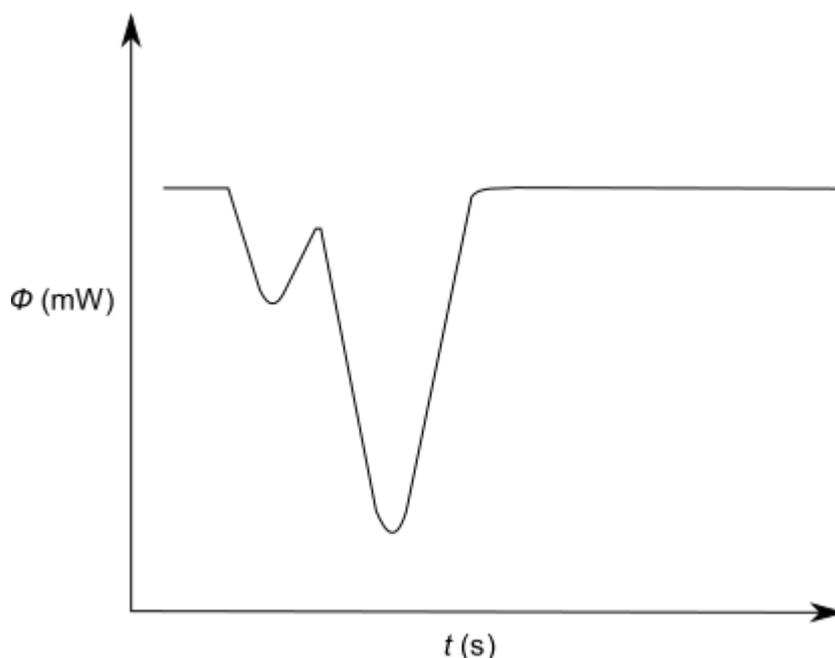


Figura 2.10 – Termograma típico de uma experiência de microcalorimetria Calvet.

A realização de ensaios neste calorímetro passa inicialmente pela montagem do sistema ao introduzir a “trap” no local adequado da linha de vácuo, e ligar as bombas rotativa e difusora. Depois de algum tempo, a trap é envolvida em azoto líquido, através de um dewar, e é realizado um pré-vácuo do sistema. O computador é preparado para permitir a aquisição de dados que envolve o processo em estudo.

Posteriormente, para cada experiência são medidas as massas de um par de tubos capilares, previamente preparados e selados numa das extremidades, numa microbalança. Num dos capilares é introduzido a amostra do composto em estudo. Caso se trate de um composto cristalino, este é previamente pulverizado, antes de ser introduzido no tubo. O composto líquido é introduzido com o auxílio de uma seringa. A massa do capilar que contém a amostra volta a ser determinada, permitindo conhecer a quantidade de amostra por diferença de massa.

Quando o sistema estiver termicamente estabilizado, os capilares são lançados para o bloco isotérmico, programado à temperatura desejada, através das respetivas células calorimétricas. Assim que for detetada a termoestabilidade da amostra, é efetuada a evacuação do sistema, que permite a vaporização ou sublimação da amostra.

O comportamento térmico é monitorizado, e assim que a curva traçada atingir a linha de base, interrompe-se a aquisição de dados, e dá-se por concluída a experiência. Os dados obtidos são representados através de um termograma. A área limitada pela curva do termograma é proporcional ao fluxo de calor total entre as células calorimétricas e o bloco. A partir desta é determinada a variação de entalpia de transição de fase do composto em estudo.

A calibração de temperatura do microcalorímetro Calvet foi realizada por Santos et al.²²² após a instalação do sistema, resultando a relação entre a temperatura real das células calorimétricas, T_{real} , e a temperatura indicada no sistema de controlo G11, T_{G11} , expressa pela equação:

$$T_{\text{real}} = 1,0054 T_{\text{G11}} - 3,822 \quad (2.60)$$

Como as massas dos tubos capilares da amostra e da referência são diferentes, tal como as sensibilidades das duas células de medição perante as perturbações de calor, foi necessário realizar correções da capacidade calorífica de branco. Para isso foram efetuados lançamentos de dois tubos capilares vazios em cada célula e o correspondente sinal entálpico foi obtido. De modo a conhecer a dependência da

correção entálica do branco, $\Delta H_{\text{corr}}(\text{branco})$ em função da temperatura do bloco isotérmico, T , e das massas dos capilares de amostra, m_{ca} , e de referência, m_{cr} , foram efetuadas experiências de branco, tendo resultado um modelo semi-empírico, linear (2.61). Estas experiências foram realizadas por outros investigadores.

$$\Delta H_{\text{corr}}(\text{branco}) = a + (b \cdot m_{\text{ca}} + c \cdot m_{\text{cr}} + d)(T - 298,15) \quad (2.61)$$

Em que, $a = 23,3$, $b = -0,716$, $c = 0,702$ e $d = 0,443$.

A calibração do microcalorímetro também pode ser efetuada de forma elétrica ou química. Neste trabalho foi aplicada esta última, através da vaporização ou sublimação de uma substância de referência padrão, a que designamos de calibrante, cuja entalpia associada ao processo, a uma determinada temperatura, seja conhecida.

A calibração deste aparelho permite determinar, a relação entre o calor envolvido no processo em estudo, Q , e a área limitada pela curva obtida no termograma, A , de acordo com a equação (2.62), em que, K_{cal}^* corresponde à constante de calibração interna do microcalorímetro.

$$K_{\text{cal}}^* = \frac{Q}{A} \quad (2.62)$$

O valor da entalpia de transição de fase do calibrante, $\Delta_{\text{cr,l}, 298,15 \text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ}$, para a temperatura em estudo, é calculado a partir do valor da entalpia de transição de fase à temperatura de 298,15 K recomendados pela literatura, $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15 \text{ K, lit})$, e do termo de correção, $\Delta_{298,15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}$, obtido a partir dos valores fornecidos por Stull et al.²²⁴ ou estimado a partir do cálculo das frequências vibracionais usando um método computacional, como verificado na fórmula (2.63).

$$\Delta_{\text{cr,l}, 298,15 \text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ} = \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15 \text{ K, lit}) + \Delta_{298,15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\circ} \quad (2.63)$$

Em cada experiência de calibração, a variação de entalpia correspondente à transição da amostra de um calibrante, para uma determinada temperatura T , $\Delta_{\text{cr,l}, 298,15 \text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{calib})$, é calculada a partir da quantidade entálpica total determinada experimentalmente, ΔH_{obs} , corrigido para a variação de entalpia correspondente aos

ensaios a branco, ΔH_{corr} , através da expressão (2.69), onde M e m_{exp} correspondem à massa molar e à massa do calibrante utilizado.

$$\Delta_{\text{cr,l}, 298,15 \text{ K}}^{\text{g,T}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{calib}) = \frac{(\Delta H_{\text{obs}} + \Delta H_{\text{corr}})M}{m_{\text{exp}}} \quad (2.64)$$

A equação (2.62) pode ser, então reescrita para a expressão (2.65).

$$K_{\text{cal}}^* = \frac{\Delta_{\text{cr,l}, 298,15 \text{ K}}^{\text{g,T}} H_{\text{m}}^{\circ}}{\Delta_{\text{cr,l}, 298,15 \text{ K}}^{\text{g,T}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{calib})} \quad (2.65)$$

Neste trabalho, foram utilizados o naftaleno, antraceno ou dibenzotiofeno de modo a determinar a constante de calibração associadas às entalpias de sublimação, enquanto que para medições da entalpia de vaporização utilizou-se o *n*-decano ou *n*-undecano.

A seleção passava por considerar qual destes calibrantes possuía a temperatura de ebulição ou fusão mais próxima de cada um dos compostos estudados experimentalmente, como também pelo intervalo de temperaturas para qual a aplicação de cada calibrante é adequada²²⁵.

2.1.3 Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (do inglês Differential Scanning Calorimeter - DSC) é uma técnica que permite estudar o comportamento térmico de uma substância, em relação à temperatura a que é sujeita. No estudo de um determinado composto, esta técnica permite medir/detetar²²⁶:

- a temperatura e entalpia(s) de transição de fase(s);
- a capacidade calorífica;
- decomposição térmica ou oxidativa;
- processos de cristalização;
- processos de adsorção, absorção e dessorção;
- polimorfismo;
- transições vítreas em materiais amorfos;
- processos de oxidação e redução;
- polimerização.

Os calorímetros diferenciais de varrimento, DSCs, podem ser classificados de acordo com o seu modo de medição, por fluxo de calor ou de compensação de potência²²⁷. O que distingue os calorímetros de acordo com esta classificação é que o DSC de fluxo de calor permite medir a diferença do fluxo de calor entre a amostra e a referência, e o de compensação de potência mede a diferença entre a potência fornecida para a amostra e para a referência. No que respeita ao DSC de fluxo de calor existem duas variações do sistema de medição, distinguidas pela forma em que é promovido o contato térmico dos cadinhos com os sensores, através de um disco, ou de uma forma cilíndrica. Na primeira variante, os cadinhos da amostra e de referência são colocados num disco metálico ou cerâmico localizado no interior do forno, enquanto que na última os cadinhos são introduzidos em células tubulares, cercadas pelo forno. Para um DSC de compensação de potência, os cadinhos são introduzidos em dois fornos, cada um equipado com um sensor de temperatura e uma fonte de calor. Esta técnica possibilita a execução de dois métodos, o dinâmico e o isotérmico. O método dinâmico consiste na variação da temperatura ao longo do tempo, e o método isotérmico em manter a temperatura constante.

Neste trabalho foi utilizado o equipamento disponível no nosso laboratório, modelo DSC 204 F1 Phoenix da Netzsch²²⁸, para determinar a temperatura e entalpia de fusão dos compostos cristalinos estudados. Este instrumento trata-se de um DSC de fluxo de calor com disco, conforme se apresenta esquematicamente na figura 2.11, em que C_r e C_a correspondem a cadinhos de referência e de amostra, respetivamente, e S aos sensores térmicos.

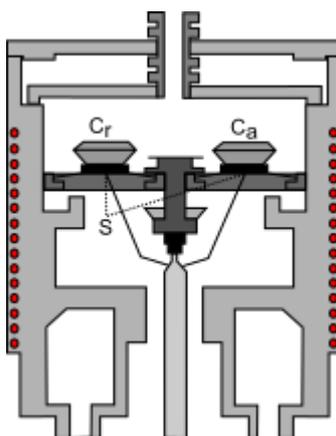


Figura 2.11 – Representação esquemática do forno do DSC e seus conteúdos (adaptado das referências 244 e 229).

Quando o forno é aquecido, o calor flui através do disco até alcançar os cadinhos, suportados por sensores de temperatura, simetricamente distribuídos. O sinal de fluxo de calor medido, Φ_m , mantém-se constante até ocorrer uma transição de fase,

resultando um pico, devido à diferença entre as velocidades de fluxo de calor na amostra, Φ_{ca} , e na referência, Φ_{cr} .

$$\Phi_m = \Phi_{ca} - \Phi_{cr} \quad (2.66)$$

A expressão (2.66) pode ser reescrita tomando a forma (2.67), em que T_a e T_{ca} correspondem à temperatura da amostra e do cadinho da amostra, respetivamente, T_r e T_{cr} definem a temperatura da amostra de referência e do cadinho de referência, respetivamente, e R_t à resistência térmica.

$$\Phi_m = \frac{T_a - T_{ca}}{R_t} - \frac{T_r - T_{cr}}{R_t} \quad (2.67)$$

Como os cadinhos, de amostra e de referência, são constituídos pelo mesmo material e são submetidos à mesma temperatura, a expressão (2.67) pode ser simplificada, tomando a forma (2.68).

$$\Phi_m = \frac{T_a - T_r}{R_t} \quad (2.68)$$

A diferença entre T_a e T_r é obtida através de uma diferença de tensão e convertida para sinal digital através de uma interface entre o DSC e o operador. A integração da área, A , relativa à perturbação do fluxo de calor associada a uma transição de fase, traduz-se pela equação (2.69), em que k_Φ corresponde à calibração de calor para uma determinada velocidade de aquecimento, t_1 e t_2 correspondem ao tempo inicial e final, respetivamente, do pico, e Φ_{fus} ao fluxo de calor verificado para o processo de fusão.

$$\int_{t_1}^{t_2} (\Phi_{fus}) dt = k_\Phi \cdot A \quad (2.69)$$

Apesar de os cadinhos serem selados e, o processo em estudo ocorrer a volume constante²³⁰, o fluxo de calor medido corresponde à entalpia uma vez que a amostra está na fase cristalina.

Assim, relacionando o fluxo de calor com a entalpia de fusão, é possível determinar a entalpia de fusão de determinado composto, uma vez que:

$$\Delta_{cr}^I H = k_{\Phi} \cdot A \quad (2.70)$$

Nas experiências de DSC, é introduzida uma amostra purificada de composto a estudar num cadinho de alumínio hermeticamente selado. Os cadinhos, juntamente com o de referência, são posteriormente introduzidos sobre os discos nos quais serão sujeitos a variações de temperatura, sob atmosfera de azoto. Depois de finalizar o ensaio, o termograma obtido é analisado de modo a determinar a temperatura e entalpia de fusão, através da integração da área do pico correspondente.

A calibração do calorímetro diferencial de varrimento DSC envolveu duas componentes, a calibração da temperatura e da energia.

Devido à resistência térmica, a temperatura real do cadinho da amostra é ligeiramente diferente da temperatura detetada pelo sensor. Nos ensaios executados com o método dinâmico, para além desta resistência térmica, também há influência de um atraso térmico, negativo durante o aquecimento e positivo no arrefecimento. Por este motivo, há necessidade realizar correções associadas a esta diferença de temperatura.

Além disso, a correção de temperatura varia de acordo com a velocidade de aquecimento utilizada, o tipo de cadinhos, o gás de purga utilizado e a velocidade deste.

Para uma determinada velocidade de varrimento, a temperatura de fusão obtida, T_{fus} , é comparada com a temperatura de fusão indicada na literatura, $T_{fus,lit}$, para uma determinada substância padrão de referência.

$$\Delta T = T_{fus} - T_{fus,lit} \quad (2.71)$$

A partir da representação gráfica de $T_{fus,lit}$, em função de T_{fus} , para várias substâncias padrões, obtém-se uma relação linear, que permite determinar os parâmetros de calibração para a escala de temperatura B_0 e B_1 , através da regressão linear.

$$T_{fus,lit} = B_0 + B_1 \cdot T_{fus} \quad (2.72)$$

A calibração energética do DSC foi realizada entre a área integrada de um pico de uma determinada transição de fase, Φ_m , e o valor energético conhecido para essa transição de fase, Φ_{real} , permitindo determinar a constante de calibração do fluxo de calor.

$$k_{\Phi} = \frac{\Phi_m}{\Phi_{\text{real}}} = \frac{\Phi_m \cdot M}{\Delta_{\text{cr}}^{\circ} H_m^{\circ}} \quad (2.73)$$

Para um amplo intervalo de temperaturas, é necessário conhecer fatores de proporcionalidade para vários calibrantes, substâncias padrão de referência, de modo a obter uma representação gráfica dos parâmetros de calibração em função da temperatura de fusão, expressa pela relação (2.74), em que A_0 , A_1 , A_2 e A_3 correspondem a parâmetros de calibração para a escala de energia.

$$k_{\Phi} = A_0 + A_1 \cdot T_{\text{fus}} + A_2 \cdot T_{\text{fus}}^2 + A_3 \cdot T_{\text{fus}}^3 \quad (2.74)$$

2.2 Metodologia de efusão

Para determinar a entalpia de sublimação de um composto podem ser utilizados métodos diretos ou indiretos. Os métodos diretos permitem determinar a propriedade em estudo por medição direta, como é o caso da microcalorimetria Calvet anteriormente referida, enquanto que os métodos indiretos permitem calcular a entalpia de sublimação através da medição de um outro parâmetro relacionado, neste caso a pressão de vapor da substância em função da temperatura. A pressão de vapor de um composto sólido corresponde à pressão de vapor em equilíbrio com a sua fase cristalina, a uma determinada temperatura.

Os métodos experimentais que permitem estudar as pressões de vapor em função da temperatura envolvem os métodos de efusão, torsão, estático e de saturação de gás²³¹. Os estudos realizados neste trabalho foram efetuados usando o método de efusão de Knudsen.

2.2.1 Método de efusão de Knudsen: fundamentos

Os princípios por detrás desta metodologia baseiam-se no modelo simplificado da teoria cinética dos gases. As propriedades macroscópicas de um gás, isto é, propriedades como a pressão, temperatura e volume podem ser descritas pelas leis elementares dos gases que dão origem à equação dos gases ideais.

Estas leis têm em conta algumas considerações:

1. Os gases são constituídos por um elevado número de pequenas partículas;

2. As partículas gasosas estão em movimento rectilíneo, em todas as direcções, de forma rápida, e constante, o que implica que as moléculas gasosas têm energia cinética, obedecendo às leis de movimento de Newton;
3. As colisões entre as partículas e contra a parede interna do recipiente são completamente elásticas, ou seja, não há variação de energia total nas colisões;
4. As partículas gasosas não têm qualquer atração ou repulsão entre elas;
5. Cada partícula possui velocidades diferentes em relação a outras e durante o seu trajeto entre colisões.

Knudsen²³²⁻²³⁴ demonstrou que a velocidade de efusão das partículas de um gás, encerradas numa câmara à pressão p e à temperatura T , através de um pequeno orifício para um espaço vazio, é igual à frequência de colisões dessas partículas com uma superfície equivalente à área do orifício, Z_w , que pode ser determinada pela expressão (2.75), de acordo com a teoria cinética dos gases,

$$Z_w = \frac{p}{\sqrt{(2\pi mkT)}} \quad (2.75)$$

em que, m representa a massa da partícula e k a constante de Boltzmann. Se considerarmos agora um pequeno orifício no recipiente de área A_o , de espessura nula, a expressão anterior pode ser transformada em (2.76).

$$Z_w A_o = \frac{p A_o}{\sqrt{(2\pi mkT)}} = \frac{p A_o N_A}{\sqrt{(2\pi MRT)}} \quad (2.76)$$

No método de efusão de Knudsen, quando uma amostra na fase condensada se encontra em equilíbrio com o respetivo vapor à pressão p , no interior de uma célula de efusão, verifica-se uma variação de massa do composto sublimado, Δm , para um dado intervalo de tempo, Δt . Esta variação relaciona-se com a frequência das colisões, Z_w , das moléculas de vapor através da equação (2.77) que é equivalente a (2.78).

$$\Delta m = Z_w A_o m \Delta t \quad (2.77)$$

$$Z_w = \frac{\Delta m}{A_o m \Delta t} \quad (2.78)$$

Combinando as equações (2.76) e (2.78), surge a equação de Knudsen (2.79), que permite calcular a pressão de saturação através da quantidade de vapor que atravessa o orifício num determinado período de tempo.

$$p = \frac{\Delta m}{A_o \Delta t} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (2.79)$$

Contudo, esta expressão só é aplicável se forem observadas seguintes condições de idealidade do sistema:

- comportamento ideal do vapor com efusão em regime de fluxo molecular através do orifício;
- orifício de efusão apresenta espessura nula;
- equilíbrio térmico perfeito entre a célula e a amostra;
- vapor saturado em toda a célula;
- as colisões e reflexões aleatórias entre as moléculas do vapor e as paredes da célula obedecem à lei do cosseno de Lambert;
- as moléculas de vapor que chocam com a superfície sólida não são refletidas, ou seja, apresentam um coeficiente de condensação unitário;
- não existe qualquer reação química entre a amostra e a célula;
- não existe qualquer fenómeno de difusão superficial.

Na realidade, alguns destes pontos não são observados, pelo que a aplicação da equação de Knudsen conduziria à obtenção de resultados desviados dos valores reais. Para ultrapassar este obstáculo, vários investigadores realizaram estudos para identificar os elementos que evidenciam nas condições reais. Destes estudos, compilados por Monte²³⁵, resultaram correções relativamente à área e espessura do orifício presente na célula de efusão, ao regime de fluxo molecular através do orifício, à probabilidade de transmissão da célula, ao coeficiente de condensação, à difusão superficial e à alteração da massa molar do vapor.

A existência de um orifício na célula de efusão, transforma um processo de equilíbrio num de transporte de massa irreversível, provocando, assim, um gradiente de pressão no interior da célula, que é tanto maior quanto maior for a área do orifício. Desta

forma, é necessário que a área do orifício seja suficientemente pequena para evitar que as condições de saturação de vapor sejam afetadas, bem como o fenómeno de auto-arrefecimento da amostra. Este fenómeno ocorre quando a velocidade de sublimação da amostra é mais rápida que a velocidade de transmissão de calor proporcionado por uma fonte térmica. Como consequência, a pressão de vapor obtida corresponderia a uma temperatura inferior relativamente à fonte de calor. Desta forma, é necessário garantir o melhor contato térmico possível entre a amostra, célula de efusão e fonte de calor, para assegurar uma condutividade térmica eficiente.

O orifício de efusão apresenta, ao contrário do indicado nas condições de idealidade, uma determinada espessura. Assim, as partículas que colidem com a sua parede interna podem seguir em direção ao exterior, ou, então, regressar ao interior da célula. Este comportamento contribui para a obtenção de desvios nos valores de pressões de vapor inferiores relativamente ao seu valor real. Deste modo, verificou-se a necessidade de incluir um parâmetro na equação de Knudsen que permitisse contabilizar a fração de moléculas efundida da célula. Esse parâmetro, w_0 , designa-se por probabilidade de transmissão das moléculas de vapor para o exterior da célula através do orifício.

Este parâmetro foi inicialmente definido por Dushman como:

$$w_0 = \frac{1}{1 + \left(\frac{3l}{8r}\right)} \quad (2.80)$$

Mais tarde, Clausing demonstrou que a expressão anterior se tratava de uma aproximação, e desenvolveu uma fórmula matemática mais rigorosa que resultou na expressão (2.81), em que “ l ” representa a espessura e r o raio do orifício.

$$w_0 = \frac{1}{1 + \left(\frac{l}{2r}\right)} \quad (2.81)$$

A inclusão deste parâmetro na equação (2.79) resulta em (2.82).

$$p = \frac{1}{w_0} \frac{\Delta m}{A_o \Delta t} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (2.82)$$

O fluxo de gás pode ser classificado de diferentes formas, dependendo do tipo de colisão das partículas que compõem o gás e a sua frequência. As colisões são definidas pela relação entre número de partículas gasosas por unidade de volume, n , e pelo livre percurso médio, λ , estabelecido na expressão (2.83), em que σ , representa a secção de colisão, que corresponde à área perpendicular ao movimento da molécula.

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} \quad (2.83)$$

Considerando a lei dos gases ideais é possível transformar a equação anterior na (2.84).

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}p\sigma} \quad (2.84)$$

Dependendo da dimensão do orifício, o livre percurso médio das moléculas de um gás apresenta um determinado comportamento, permitindo classificar diferentes formas de fluxo:

- O fluxo molecular é observado em para situações de baixas pressões, onde as colisões entre as moléculas são raras e o fluxo é limitado pelas colisões moleculares com as paredes do orifício;
- O fluxo viscoso ocorre a pressões mais elevadas, onde as colisões entre as moléculas são muito mais frequentes do que as colisões com as paredes do orifício;
- O fluxo de transição, como o próprio nome indica, ocorre numa situação intermédia ao que foi referido, no qual os dois tipos de colisões influenciam o fluxo.

A esta classificação de fluxos estão associados limites estabelecidos através do número de Knudsen, k_n . Este define-se pela razão entre o livre percurso médio das moléculas e a dimensão da espessura do orifício. Os limites estabelecidos e genericamente aceites pela comunidade científica para os três tipos de fluxo são:

$k_n > 1$	Fluxo molecular
$1 > k_n > 0,01$	Fluxo de transição
$k_n < 0,01$	Fluxo viscoso

No método de efusão de Knudsen assume-se que o vapor efundido assume um fluxo molecular, uma vez que são realizadas experiências a baixas pressões, ou seja,

inferiores a 1 Pa. Contudo, alguns investigadores consideram que o fluxo molecular só ocorre quando a razão entre o raio do orifício e o livre percurso médio, $\frac{r}{\lambda}$, tender para zero. Nestes casos é aplicado um fator de correção, K_{HP} , na equação (2.82), definido por Hiby e Pahl, transformando-se na equação (2.85).

$$p_{HP} = \frac{1}{w_o K_{HP}} \frac{\Delta m}{A_o \Delta t} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (2.85)$$

Por sua vez o fator de correção define-se pela expressão (2.86) em que $K' = 0,48$, desde que $l < r$.

$$K_{HP} = 1 + \frac{K' r}{2\lambda} \quad (2.86)$$

Contudo, esta expressão raramente é aplicada, uma vez que não existem evidências de que os resultados obtidos através desta expressão sejam mais próximos do valor real do que os resultados obtidos pela expressão (2.82).

As dimensões da célula de efusão influenciam o número de moléculas que atrevessem o orifício. Portanto, admite-se que uma fração das moléculas que choca com as paredes da célula regressa à fase condensada. A probabilidade de transmissão total das moléculas através da célula e o orifício, K , foi definida por Whitman através da equação (2.87), em que w_o e w_c representam os fatores de Clausing para o orifício e para a célula de efusão, respetivamente, e A_o e A_c definem, respetivamente, as áreas do orifício e da secção transversal à célula.

$$K = \frac{w_o w_c}{1 - [1 - \frac{w_o A_o}{A_c} (1 - w_c)]} \quad (2.87)$$

Não considerando as colisões das moléculas do vapor com a fase condensada, Whitman propôs a equação:

$$p = \frac{1}{K A_o \Delta t} \frac{\Delta m}{M} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (2.88)$$

Considerando as colisões das moléculas do vapor com a superfície da fase condensada, e, definindo o coeficiente de condensação, α , como a fração dessas moléculas que condensam, então $(1 - \alpha)$ corresponde à fração de moléculas que colide com a superfície e é refletida que pode vir a ser efundido, a equação anterior pode ser transcrita da seguinte forma:

$$p = \frac{1}{K_\alpha} (1 - b) \frac{\Delta m}{A_o \Delta t} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (2.89)$$

Em que b é definido pela expressão:

$$b = (1 - \alpha) \left[1 - w_c + \frac{K w_c}{w_o} \left(1 - \frac{w_o A_o}{A_c} \right) \right] \quad (2.90)$$

Quando Knudsen estabeleceu a lei do cosseno de Lambert para explicar a reflexão das moléculas gasosas, admitiu que este fenómeno se devia a irregularidades da superfície das paredes, ou a um processo de adsorção das moléculas gasosas nessas paredes. Knudsen viria a rejeitar a última possibilidade, alegando que os resultados obtidos para as pressões de vapor deveriam ser superiores aos que obtinha. Contudo, Langmuir e Volmer e Estermann, afirmaram que esta hipótese afinal estava correta. Alegaram que após colisões, as moléculas são adsorvidas pelas superfícies das paredes internas da célula, por um período de tempo, sendo posteriormente desadsorvidos, refletindo, aleatoriamente, as moléculas do gás. Durante o período de adsorção, as partículas movimentam-se pelas superfícies através de difusão superficial.

De modo a minimizar o contributo do transporte por difusão, os orifícios não devem ser muito pequenos, uma vez que a razão da quantidade de substância transportada por difusão aumenta com a diminuição do raio e espessura do orifício e com a diminuição da pressão do vapor no interior da célula.

Para que a pressão de vapor determinada seja equivalente ao valor real, também é necessário que não ocorra qualquer fenómeno de associação ou dissociação na fase

gasosa. Caso contrário, esta afetaria a massa molar do gás. Através da aplicação da equação (2.82) no método de efusão de Knudsen, é possível verificar que o resultado da pressão de vapor depende da massa molar do vapor da amostra em estudo. Os fenómenos referidos podem ser avaliados através da comparação dos resultados obtidos por este método e um outro, cujas determinações das pressões de vapor não dependam da massa molar, como o método estático ou o método de torsão-efusão.

2.2.2 Equipamento e “tratamento de resultados”

O sistema de efusão de Knudsen utilizado está descrito em detalhe na literatura²³⁶, sendo constituído por três partes: A) sistema de vácuo, B) câmara de sublimação, e C) célula de efusão, conforme se representa no esquema da figura 2.12.

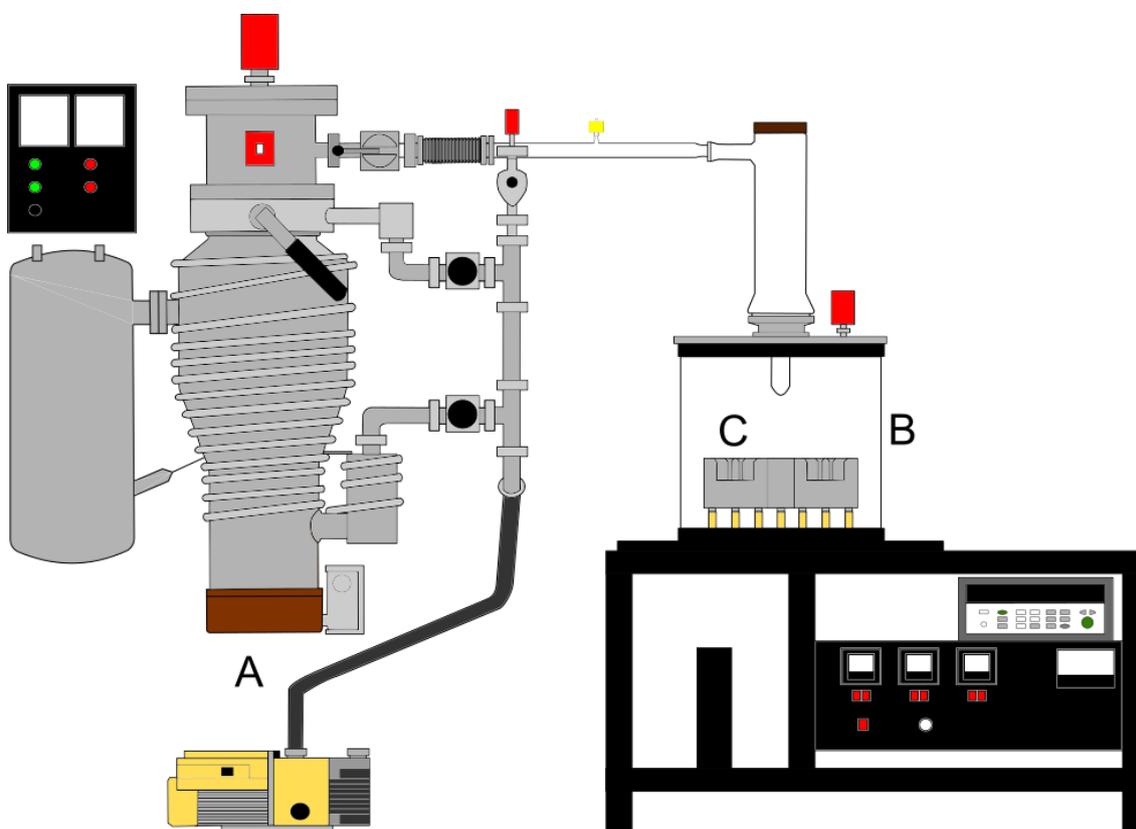


Figura 2.12 – Sistema de efusão de Knudsen (adaptado da referência 237)

O sistema de vácuo é constituído por duas bombas, uma rotativa e outra difusora, e por uma linha de vácuo. A pressão do sistema é controlada através de três manómetros, dois Pirani e outro Magnetron, que permitem medir o vácuo no sistema durante o processo de pré-evacuação, e durante o processo de sublimação, respetivamente. A linha de vácuo constitui o meio que permite ligar as bombas de vácuo à câmara de sublimação. Nesta, estão localizadas três válvulas, duas delas permitem

evacuar o sistema e a outra controlar a admissão de ar, e ainda uma alavanca de isolamento, que tem a função de isolar ou ligar o sistema de vácuo com a câmara de sublimação. Na extremidade oposta à localização das bombas, é introduzido um dedo-frio, que tem a função de reter os vapores do composto sublimado, quando preenchido com azoto líquido, impedindo que os gases formados atinjam e danifiquem as bombas.

A câmara de sublimação é constituída por um tubo cilíndrico massivo de vidro, em cujo interior estão localizados três blocos metálicos, designados de fornos, que formam o sistema de termostatização. Cada um destes fornos possui três cavidades, espaços a serem ocupados pelas células de efusão. No topo da câmara é introduzido uma tampa metálica com um espaço na zona central que estabelece ligação ao, já referido, dedo-frio. A câmara possui ainda um manómetro de Pirani. A representação esquemática desta câmara (vista do topo) está apresentada na figura 2.13.

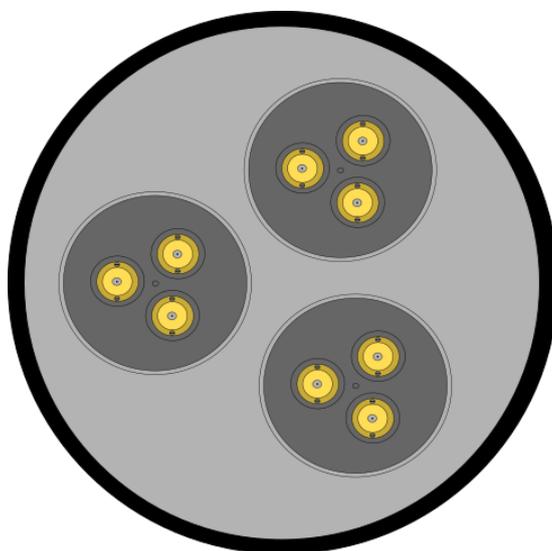


Figura 2.13 – Câmara de sublimação vista de topo. (adaptado da referência 236)

As células de efusão são metálicas e têm forma cilíndrica. Uma célula é constituída pela cabeça e pelo corpo, como observado na figura 2.14. A cabeça, ou tampa, possui um orifício no seu centro, existindo uma membrana de platina incorporada entre um disco de teflon e uma anilha de latão. As células distinguem-se através do tamanho dos orifícios de efusão, efetuados por perfuração a laser, e apresentados na tabela 2.1. As diferentes áreas do orifício permitem detetar efeitos indesejados.

Tabela 2.1 – Características e distribuição das células de efusão.

Célula	Tamanho do orifício	Forno	d / mm	A_0 / mm^2	w_0 (Clausing)
A_1	Pequeno	1	0,900	0,6362	0,9863
A_2		2			
A_3		3			
B_1	Médio	1	1,000	0,7854	0,9877
B_2		2			
B_3		3			
C_1	Grande	1	1,120	0,9852	0,9890
C_2		2			
C_3		3			

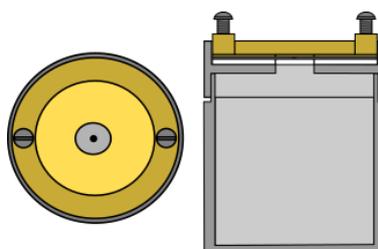


Figura 2.14 – Célula de efusão vista de cima, e num corte vertical. (adaptado da referência 236)

Este sistema possui ainda um sistema de controlo e medição de temperaturas, que permite aquecer os três blocos metálicos às temperaturas desejadas. Em cada bloco estão incorporados sensores de resistência de platina. Um deles permite medir a temperatura, e outro mantém a temperatura constante através de um controlador proporcional integral e diferencial (PID). Os sinais dos sensores são captados através de um sistema de aquisição de dados, responsável por converter os sinais analógicos em digitais, ligado a um computador.

Numa experiência de efusão de Knudsen o composto em estudo é previamente preparado, sendo a amostra devidamente pulverizada e depois compactada nas várias células de efusão, de modo a resultar uma superfície plana e melhorar o contato térmico. As quantidades de composto introduzidas nas diferentes células, dependem da dimensão do respetivo orifício. Para células com orifícios pequenos, médios e grandes foram atribuídas massas de, aproximadamente, 250, 300 e 350 mg. Depois de confirmar o isolamento do sistema de vácuo, as bombas são ligadas, e as temperaturas desejadas para cada forno são selecionadas nos respetivos controladores PID. Antes de introduzir

as células de efusão nos respetivos fornos, é aplicado uma camada de massa lubrificante na base destas. Posteriormente, é introduzida a tampa da câmara de sublimação e o dedo-frio.

A câmara é, então, ligada à linha de vácuo, completando a montagem do sistema, e dá-se início à pré-evacuação do mesmo. Assim que os fornos e, conseqüentemente, as respetivas células atingirem a estabilidade térmica e a pressão atingir valores inferiores a 1 Pa, dá-se início à cronometragem e ao registo de temperaturas, sendo o dedo-frio preenchido com azoto líquido. O registo de temperaturas observado para os blocos metálicos é obtido através de um software (Agilent BenchLink Data Logger 3). Assim que a experiência atingir o período de tempo de efusão previamente estabelecido, o sistema de vácuo é isolado e admite-se ar no sistema. O sistema é posteriormente desmontado, as células são removidas dos fornos e as suas massas, depois de adequada limpeza, são determinadas.

A partir dos registos efetuados, e das massas determinadas é possível calcular as pressões de vapor através da fórmula (2.82). Posteriormente, de modo a determinar as propriedades termodinâmicas de transição entre as fases condensadas e a fase gasosa, é aplicada a equação de Clausius-Clapeyron (2.101), através de uma representação gráfica que estabelece a relação da pressão de vapor e a temperatura, para o conjunto de valores obtidos nas experiências das células de efusão com orifícios pequenos, médios, grandes e do aglomerado destes. Estes gráficos permitem avaliar os resultados obtidos para um conjunto de células com tamanhos de orifícios diferentes.

Para entender a aplicabilidade da equação de Clausius-Clapeyron, considera-se um sistema constituído por uma substância pura, a pressão e temperatura constantes, em que a fase condensada está em equilíbrio com a fase gasosa e assume-se que a energia de Gibbs da substância em ambas as fases é igual uma à outra.

$$G_{\alpha} = G_{\beta} \quad (2.91)$$

Como estamos interessados na relação entre a variação da pressão com a variação da temperatura, entre a fase cristalina e a fase gasosa, definimos a expressão anterior como:

$$dG_{cr} = dG_g \quad (2.92)$$

Esta expressão é equivalente a (2.93), em que $V_{m,cr}$ e $V_{m,g}$ correspondem ao volume molar da fase condensada ou gasosa, respetivamente, e $S_{m,cr}$ e $S_{m,g}$ definem as entropias molares da fase condensada e gasosa, respetivamente.

$$V_{m,cr} dp - S_{m,cr} dT = V_{m,g} dp - S_{m,g} dT \quad (2.93)$$

A expressão (2.93) pode ser rearranjada, resultando (2.94), em que $\Delta_{cr}^g S_m$ representa a variação da entropia de sublimação molar, e $\Delta_{cr}^g V_m$ a variação volúmica de sublimação molar.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,g} - S_{m,cr}}{V_{m,g} - V_{m,cr}} \Leftrightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{cr}^g S_m}{\Delta_{cr}^g V_m} \quad (2.94)$$

Resultando na equação de Clapeyron, equação (2.94), considerando que, em condições de equilíbrio, a entropia de sublimação relaciona-se com a entalpia de sublimação, $\Delta_{cr}^g H_m$, através da expressão (2.96).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{cr}^g H_m}{T \Delta_{cr}^g V_m} \quad (2.95)$$

$$\Delta_{cr}^g S_m = \frac{\Delta_{cr}^g H_m}{T} \quad (2.96)$$

Uma vez que $\Delta_{cr}^g V_m$ equivale a $V_{m,g} - V_{m,cr}$, e como o volume molar na fase gasosa é bastante superior ao volume molar na fase cristalina, pode desprezar-se $V_{m,cr}$. A equação (2.95) pode ser, então, reescrita originando a relação (2.97).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{cr}^g H_m}{T V_{m,g}} \quad (2.97)$$

Assumindo que o gás possui um comportamento ideal, o volume molar gasoso é definido pela equação 2.98:

$$V_{m,g} = \frac{RT}{p} \quad (2.98)$$

Ao combinar com a expressão (2.95) com a expressão anterior, resulta na equação (2.99), podendo ser ainda transformada na expressão (2.100).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{cr}^g H_m}{T \frac{RT}{p}} \quad (2.99)$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{cr}^g H_m}{R} \frac{1}{T^2} dT \quad (2.100)$$

Depois de integrar esta equação surge a equação de Clausius-Clapeyron.

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{cr}^g H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.101)$$

Contudo, esta equação para além de considerar o comportamento ideal do gás, também assume que a entalpia de sublimação seja constante a um determinado intervalo de temperaturas. Na realidade, a entalpia de sublimação varia com a temperatura através da expressão definida por Kirchhoff.

$$\Delta_{cr}^g H_m^\circ(T) = \Delta_{cr}^g H_m^\circ(298,15 \text{ K}) + \Delta_{cr}^g C_{p,m}^\circ(T - 298,15 \text{ K}) \quad (2.102)$$

Em que $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^\circ$ corresponde à diferença entre as capacidades caloríficas da substância na fase cristalina e gasosa, à pressão constante. Esta expressão permite assim determinar a entalpia de sublimação a uma determinada temperatura, $\Delta_{cr}^g H_m^\circ(T)$, depois de se calcular a entalpia de sublimação à temperatura média experimental através da equação de Clausius-Clapeyron, se se considerar que $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^\circ$ não varia com a temperatura.

Neste trabalho, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}^{\circ}$ foi estimada a partir da expressão (2.103) proposta por Monte et al.²³⁸, através do rearranjo da equação (2.104) desenvolvida por Chickos et al.²³⁹.

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}^{\circ}(298,15 \text{ K}) = -[0,9 + 0,176C_{\text{p,m}}^{\circ}(\text{g}, 298,15 \text{ K})] \quad (2.103)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}^{\circ}(298,15 \text{ K}) = -[0,75 + 0,15C_{\text{p,m}}^{\circ}(\text{cr}, 298,15 \text{ K})] \quad (2.104)$$

Portanto, a equação de Clausius-Clapeyron só pode ser aplicada para determinar a entalpia de sublimação em situações no qual o termo $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}^{\circ}(T - 298,15 \text{ K})$ seja negligenciado, comparativamente com as incertezas das medições experimentais.

Para determinar a entalpia de sublimação à temperatura de referência foi utilizada a relação (2.105).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(\bar{T}) - \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}^{\circ}(\bar{T} - 298,15 \text{ K}) \quad (2.105)$$

Depois de determinada a entalpia molar de sublimação, à temperatura média, foi possível determinar a entropia molar de sublimação, à temperatura média e pressão à temperatura média, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}(\bar{T}, p(\bar{T}))$, através da relação estabelecida em (2.95), que resulta em:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}(\bar{T}, p(\bar{T})) = \frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(\bar{T})}{\bar{T}} \quad (2.106)$$

A entropia de um gás ideal é dada pela razão entre a quantidade de calor transferida durante um processo isotérmico a uma determinada temperatura.

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (2.107)$$

Tendo em conta a equação (2.1), respetiva à primeira lei de termodinâmica, e ainda a equação (2.11), a equação anterior pode ser reescrita, tornando a forma (2.108).

$$\Delta S = \frac{C_V \Delta T + p \Delta V}{T} \quad (2.108)$$

Considerando a equação dos gases ideais, e que C_V se mantém constante, resulta:

$$\Delta S = \frac{C_V \Delta T}{T} + \frac{R \Delta V}{V} \quad (2.109)$$

Após integração desta expressão, é possível estabelecer a relação (2.110).

$$\Delta S_m = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_{m2}}{V_{m1}} \quad (2.110)$$

Esta expressão pode ser rearranjada de modo a relacionar a entropia com a temperatura e a pressão, considerando, novamente, a equação dos gases perfeitos:

$$\Delta S_m = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2 p_1}{T_1 p_2} \quad (2.111)$$

Esta pode transformar na equação (2.112), resultando por fim, a equação (2.113).

$$\Delta S_m = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2} + R \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (2.112)$$

$$\Delta S_m = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (2.113)$$

De modo a conhecer a entropia de sublimação nas condições de referência, $T = 298,15 \text{ K}$ e $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$, $\Delta_{\text{cr}}^g S_m^\circ(298,15 \text{ K})$, considera-se que a variação da entropia, da equação acima transcrita, compreende o processo de sublimação do estado, $\bar{T}, p(\bar{T})$, ao estado que compreende as condições de referência, permitindo obter a fórmula (2.114).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(\bar{T}, p(\bar{T})) - \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(298, 15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\text{p}, \text{m}}^{\circ} \ln\left(\frac{298, 15 \text{ K}}{\bar{T}}\right) + R \ln\left(\frac{p(\bar{T})}{p^{\circ}}\right) \quad (2.114)$$

Ao rearranjar esta equação, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(298, 15 \text{ K})$ equivale à expressão (2.115).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(298, 15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(\bar{T}, p(\bar{T})) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\text{p}, \text{m}}^{\circ} \ln\left(\frac{298, 15 \text{ K}}{\bar{T}}\right) + R \ln\left(\frac{p(\bar{T})}{p^{\circ}}\right) \quad (2.115)$$

Depois de conhecer a $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298, 15 \text{ K})$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(298, 15 \text{ K})$ é possível calcular a energia de Gibbs de sublimação, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}(298, 15 \text{ K})$, através da equação:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}(298, 15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298, 15 \text{ K}) - T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(298, 15 \text{ K}) \quad (2.116)$$

2.3 Caracterização, purificação e controlo de pureza dos compostos

Os compostos estudados foram adquiridos comercialmente através da TCI e da Sigma-Aldrich, com graus de pureza compreendidos entre 99,4 % e 100,0 %. O grau de pureza destes compostos foi determinado por cromatografia gasosa (cromatógrafo Agilent 4890D, com detetor de ionização de chama), através da técnica de separação e de análise de substâncias voláteis, sendo a amostra a analisar diluída e introduzida num fluxo de azoto gasoso, designado por fase móvel, passando por uma coluna cromatográfica, que contém a fase estacionária, onde ocorre a separação da mistura. O detetor regista um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluída em função do tempo, permitindo efetuar uma análise quantitativa através das áreas dos picos apresentados no cromatograma. O cromatógrafo usado está equipado por uma coluna HP-5, cuja fase estacionária é constituída por 5% de bifenilo e 95 % de dimetilpolisiloxano. No caso dos compostos 3-metilantranilato de metilo e *trans*-cinamato de metilo, devido a uma avaria temporária do equipamento as amostras foram analisadas por LAB & SERVICES (Departamento de Química. FCUP).

Alguns dos compostos estudados tiveram de ser submetidos a métodos de purificação, como a sublimação ou destilação a pressão reduzida, ou ainda ao método de recristalização, para se conseguir um estado de pureza adequado à exatidão inerente às técnicas utilizadas. Na tabela 2.2 são apresentadas informações referentes à origem, lote, grau de pureza indicado no certificado de análise, método de purificação utilizado, e grau de pureza após purificação de cada composto estudado.

Através das análises por cromatografia gasosa, verificou-se que, para alguns dos compostos estudados, os processos de purificação, principalmente por destilação a pressão reduzida, não resultavam na melhoria dos graus de pureza inicial. Nestes casos, as amostras estudadas foram aquelas fornecidas comercialmente. De notar ainda que para o cinamato de benzilo optou-se pela rescristalização como alternativa à sublimação a pressão reduzida, utilizando o éter de petróleo como solvente.

No armazenamento e manuseamento de determinadas amostras tiveram de ser adotadas medidas especiais, para se conservarem no estado de pureza adequado. No caso do antranilato de butilo e do antranilato de benzilo, estes foram mantidos em atmosfera de azoto por serem higroscópicos, e no caso do antranilato de etilo foi necessário mantê-lo ao abrigo da luz.

Tabela 2.2 – Informações relativas ao grau de pureza e ao método de purificação dos compostos estudados.

Composto	Fornecedor	Lote	Grau de pureza (certificado de análise)	Método de purificação	Grau de pureza - análise GC (após purificação)
Antranilato de metilo	TCI®	BWEXM	99,7 %	Sublimação a pressão reduzida	99,95 %
Antranilato de etilo	TCI®	LJUVJ	99,8 %	Destilação a pressão reduzida	99,93 %
Antranilato de butilo	TCI®	KV7HK	99,9 %	-	99,94 %
Antranilato de benzilo	TCI®	GZPRD	99,7 %	Sublimação a pressão reduzida	99,99 %
3-metilantranilato de metilo	TCI®	GQAIB	99,8 %	-	99,90 %*
5-metilantranilato de metilo	TCI®	KG8GI	100,0 %	Sublimação a pressão reduzida	99,98 %
5-hidroxiantranilato de metilo	TCI®	83CGO	99,4 %	Sublimação a pressão reduzida	99,98 %
		6WVZF	100,0 %		
4,5-dimetoxiantranilato de metilo	TCI®	34IAC	99,9 %	Sublimação a pressão reduzida	100,00 %
<i>Trans</i> -cinamato de metilo	Sigma-Aldrich®	STBJ4636	99,4 %	Destilação a pressão reduzida	99,96 %
Hidrocínamato de etilo	TCI®	2PWUE – RA	99,9 %	-	100,00 %
<i>Trans</i> -cinamato de etilo	TCI®	HRRDM – QO	99,1 %	-	99,87 %*
Cinamato de benzilo	Sigma-Aldrich®	SHBL5908	99,4 %	Recristalização	99,91 %
Cinamato de alilo	Sigma-Aldrich®	STBJ2937	99,8 %	Destilação a pressão reduzida	99,95 %
Cinamato de isobutilo	Sigma-Aldrich®	MKBT4043V	99,7 %	-	99,90 %

* Os graus de pureza destes compostos foram analisados por LAB & SERVICES.

Os teores de água presente em algumas amostras foram analisados através da titulação Karl-Fischer, por coulometria, em que o iodo é gerado eletricamente na célula de titulação através de um eletrodo gerador, num equipamento Metrohm 831 KF.

A determinação da quantidade de água ocorre na célula coulométrica (figura 2.15), também designada por célula de titulação. Esta possui um eletrodo indicador, um eletrodo gerador, um septo de injeção, e um agitador magnético no seu interior. A célula é constituída por dois compartimentos, o ânodo e o cátodo, para os quais destinam os agentes anólito e católito, respetivamente. O eletrodo gerador está localizado no ânodo, com o propósito de evitar que as moléculas de iodo formadas sejam imediatamente reduzidas a iodeto no cátodo, ao invés de reagir com a água.

Dependendo do tipo de composto a ser estudado o eletrodo gerador pode ou não possuir um diafragma. O diafragma separa os compartimentos ânodo e cátodo e tem como função impedir que o iodo gerado eletricamente no cátodo volte a ser transformado em iodeto. Um eletrodo sem diafragma requer apenas um reagente anólito, portanto o compartimento cátodo não existe. Os eletrodos com diafragma são recomendados para amostras como as cetonas e os aldeídos, azotados, ou para situações em que são utilizados reagentes que possuem baixa condutividade, ou em que se pretende medir quantidades muito baixas de água²⁴⁰.

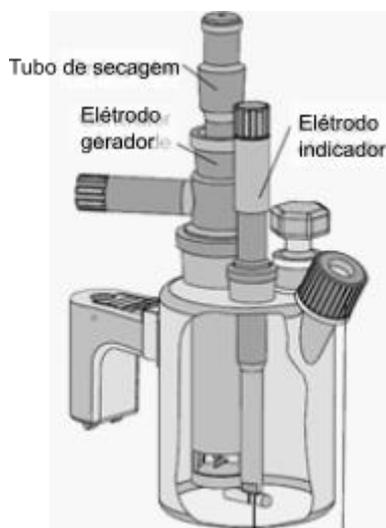


Figura 2.15 – Célula coulométrica (adaptado da referência 241).

Este instrumento mede a intensidade de corrente produzida, I , de modo a gerar iodo em função do tempo. O produto da intensidade de corrente e o tempo de eletrólise equivale à carga elétrica produzida durante esse processo, como se observa na expressão (2.117).

$$Q = \int I dt \quad (2.117)$$

Durante a eletrólise, segundo a lei de Faraday, a carga elétrica total, Q , em coulombs, é proporcional à quantidade de iodo produzido, n , como se verifica na equação seguinte:

$$Q = nFz \quad (2.118)$$

em que F corresponde à constante de Faraday ($96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) e z ao número de eletrões por mole de iodo produzido.

Através do rearranjo da equação anterior é possível determinar a massa de água presente numa amostra, uma vez que a quantidade de iodo gerado está diretamente relacionada com a quantidade de água presente num composto. Na equação (2.119), M corresponde à massa molar do composto a ser analisado.

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \quad (2.119)$$

O iodo é gerado por intensidades de corrente de 400, 200 e 100 mA. A velocidade da geração de iodo é ajustada ao variar a corrente. A intensidade da corrente depende da presença ou ausência de diafragma no eletrodo gerador, e da condutividade do anólito.

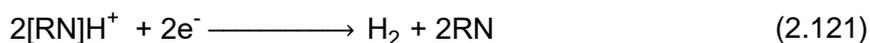
Caso se utilize um eletrodo gerador sem diafragma é recomendado fixar uma intensidade de corrente elevada de modo a garantir que apenas seja produzido hidrogénio no cátodo. Se se aplicar um eletrodo com diafragma é recomendado que a titulação seja efetuada com a variação automática da intensidade da corrente, de modo a ser reduzida na região do ponto final da titulação.

Nas situações em que a condutividade do anólito seja baixa, o reagente de Karl Fischer deve ser substituído, e deve ser utilizado o eletrodo gerador com diafragma.

No ânodo, o iodo é gerado através da oxidação do iodeto presente no reagente de Karl Fischer.



No cátodo, os catiões de hidrogénio são reduzidos a hidrogénio, devido à presença de um sal amónio. Os iões amónio também são reduzidos com a formação de hidrogénio e a amina livre.



O reconhecimento do ponto final é realizado voltametricamente por um elétrodo de dupla platina. A diferença da voltagem que ocorre entre os filamentos de platina é drasticamente reduzida na presença de quantidades reduzidas de iodo.

Para o antranilato de metilo e antranilato de butilo foram utilizados os reagentes Hydranal Coulomat AK e Hydranal Coulomat CG-K, como anólito e católito, respetivamente. Foram realizados seis ensaios para cada composto.

Antes da realização de qualquer ensaio, é preciso garantir que o equipamento esteja a funcionar adequadamente. Para esse efeito são realizados ensaios com a substância padrão Hydranal Water Standard 0,1 PC. Para além destes ensaios, também são realizados ensaios brancos de modo a conhecer e desprezar a quantidade de humidade atmosférica. Estes envolvem a utilização de frascos vazios, caso seja pretendida a realização de ensaios para amostras sólidas que apresentem uma temperatura de fusão superior a 120 °C. Para a realização de ensaios de líquidos é determinada a quantidade de água no solvente (normalmente o etanol).

Na tabela 2.3 são apresentados os resultados obtidos na análise do teor de água para alguns compostos através da coulometria Karl-Fischer.

Tabela 2.3 – Resultados obtidos na titulação coulométrica de Karl-Fischer.

Composto	ensaio	massa da amostra /g	teor de água /%
Antranilato de metilo	1	0,73050	0,051
	2	0,63210	0,049
	3	0,60745	0,048
	4	0,48638	0,049
	5	1,06919	0,037
	6	1,00688	0,026
		Média	0,04 ± 0,01 ^a
Antranilato de etilo	1	0,72230	0,101
	2	1,55222	0,276
	3	1,13832	0,065
	4	1,24288	0,066
	5	1,11666	0,060
	6	1,22655	0,060
		Média	0,105 ± 0,235
Antranilato de butilo	1	1,10979	0,0951
	2	1,15956	0,0931
	3	1,17052	0,0928
	4	1,19762	0,0921
	5	1,14519	0,0942
	6	1,18961	0,0931
		Média	0,093 ± 0,001 ^a

^a A incerteza corresponde a um intervalo de 95% de confiança (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média, para 6 experiências e o fator de cobertura para $k = 2,75$, para 5 graus de liberdade).

3 Termoquímica computacional

A termoquímica computacional é um ramo da química computacional que utiliza a ciência da computação para calcular propriedades. Desta forma, como o nome indica, a termoquímica computacional permite estimar dados termoquímicos. Estes resultados podem complementar a informação obtida experimentalmente, mas também pode servir como alternativa ao compartimento experimental para compostos instáveis ou perigosos, que apresentem uma elevada quantidade de impurezas ou cuja disponibilidade seja limitada pela quantidade ou o seu preço. Noutros casos, os métodos de química quântica permitem ainda fazer previsões precisas para compostos onde a informação termoquímica experimental é desconhecida ou incerta. Desta forma, o paralelismo das vertentes computacional e experimental da termoquímica, é fundamental para a obtenção de bons resultados.

Nesta dissertação, a termoquímica computacional permitiu estimar as entalpias molar de formação padrão em fase gasosa, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, para os compostos estudados experimentalmente, e, ainda, prever estas propriedades para compostos que possuem estruturas similares.

A química computacional baseia-se em fundamentos teóricos estabelecidos no início do século XX que permitem entender o comportamento dos eletrões e do núcleo em sistemas moleculares, e a partir destes surgiram vários métodos computacionais. A seleção dos métodos é associada ao tamanho do sistema em estudo, mas também à relação custo-benefício.

3.1 Métodos computacionais

Os métodos computacionais mais utilizados são os semi-empíricos, *ab initio* e mecânica molecular.

Os métodos semi-empíricos permitem estudar moléculas que possuem 50 a 100 átomos, com a aplicação de alguns parâmetros obtidos via experimental nas suas descrições matemáticas, ou seja, estes métodos são limitados pela disponibilidade de dados experimentais disponíveis na literatura. Os resultados obtidos destes métodos não são muito rigorosos.

Os métodos *ab initio* são métodos mais precisos, logo computacionalmente mais exigentes, contudo apenas permitem estudar moléculas que possuem algumas dezenas de átomos.

Os métodos de mecânica molecular permitem estudar sistemas moleculares enormes, contudo requerem resultados experimentais ou *ab initio*. Ao contrário dos métodos semi-empíricos e *ab initio* este método faz uso da mecânica clássica, ao invés da mecânica quântica. Estes métodos são especialmente utilizados por bioquímicos.

Destes, para este trabalho, destacam-se os métodos *ab initio*. Nos métodos *ab initio* mais simples, como o método Hartree-Fock (HF) cada eletrão move-se num campo elétrico médio gerado por dois outros eletrões, em que não é considerada de forma específica a repulsão eletrónica. As formas das orbitais moleculares são matematicamente descritas como a combinação linear de simples funções, que se assemelham às orbitais atómicas e constituem o conjunto de base. Quanto mais conjuntos de base o método tiver, mais fidedigno será o resultado obtido.

Os métodos *ab initio* mais sofisticados baseiam-se em cálculos pós-HF e, incluem, a energia de correlação eletrónica, associada à repulsão instantânea entre eletrões. A energia de correlação eletrónica é incluída através da teoria da perturbação (por exemplo, MP2, MP4), que não é mais que uma teoria de extrapolação da interação de configurações (CI do inglês *Configuration Interaction*), ou pela teoria de acoplamento de cluster (por exemplo, QCISD, CCSD do inglês *Quadratic Configuration Interaction with Single and Double excitations* e *Coupled Cluster Single and Double*, respetivamente). As teorias de correlação eletrónica usam um conjunto de bases de configurações eletrónicas que permitem descrever a função de onda de vários eletrões. Os cálculos desempenhados por estas teorias permitem obter resultados mais exatos em relação aos obtidos pelos cálculos HF, uma vez que também usam um conjunto de funções bases maiores.

A teoria do funcional de densidade (DFT) dita que existe um funcional que permite obter exatamente a energia. Contudo não se sabe qual o funcional. Desta forma, é necessário adotar aproximações (de densidade local ou não local), que permitam obter estimativas rigorosas da energia dos sistemas em estudo. Esta teoria oferece vantagens em relação à teoria da orbital molecular. Possui, por exemplo, uma correlação de energia comparável a teorias como o QCISD e o custo entre os cálculos HF e MP2. Adicionalmente, DFT obtém resultados adequadamente convergidos, ou seja, oferece resultados mais precisos, mesmo que sejam utilizados conjuntos de bases mais pequenos relativamente aos usados para os métodos de correlação da teoria orbital molecular.

A distinção entre os elevados e baixos níveis de teoria *ab initio* está associada à inclusão da teoria de correlação eletrónica e à qualidade, ou tamanho, do conjunto de funções base²⁴².

3.2 Método G3(MP2)//B3LYP

Os métodos compósitos permitem estimar energias, de forma rigorosa, a um custo computacional reduzido, através da combinação de diversos métodos computacionais e da aplicação de diferentes conjuntos de funções de base e níveis de correlação eletrônica. Entre estes métodos, está a série Gaussian-*n*, que permite o cálculo de precisão elevada de energias de sistemas que contenham elementos que façam parte do primeiro e segundo períodos da tabela periódica, baseando-se na teoria de orbital molecular *ab initio*²⁴³.

Neste trabalho foi utilizada uma variação da teoria Gaussian-3 (G3)²⁴³⁻²⁴⁵, o G3(MP2)//B3LYP²⁴⁶. Neste método as geometrias são obtidas ao nível B3LYP/6-31G(d). Os cálculos de energia de ponto único iniciam-se com a realização do cálculo de alto nível de teoria de interação de configuração quadrática (QCISD(T)) seguida pelo cálculo no nível de teoria Møller-Plesset de segunda ordem (MP2). O cálculo QCISD(T) é efetuado através de um conjunto de funções base 6-31G(d), enquanto que o cálculo MP2 é desenvolvido através de um outro conjunto de funções base, designado por G3MP2large. Estes cálculos seguem uma abordagem de núcleo congelado (FC do inglês *Frozen Core*), ou seja, é apenas considerado o contributo dos eletrões de valência no tratamento dos cálculos de correlação de eletrões. As energias de ponto zero, E(ZPE), (do inglês *Zero Point Energy*) são obtidas ao nível B3LYP/6-31G(d) e escaladas por 0,96.

O funcional de densidade B3LYP usado para o cálculo das geometrias e energias de ponto zero é um funcional híbrido que combina o funcional de Becke de três parâmetros empíricos²⁴⁷, e o funcional não local de Lee, Yang e Parr (LYP)²⁴⁸.

A energia G3(MP2)//B3LYP obtida por este método a 0 K, E₀, define-se pela seguinte expressão:

$$E_0[\text{G3(MP2)//B3LYP}] = E[\text{QCISD(T,FC)/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)}] + \Delta E(\text{G3MP2large}) + \Delta E(\text{HLC}) + E(\text{EZP}) + \Delta E(\text{OS}) \quad (3.1)$$

Em que:

$$\Delta E(\text{G3MP2large}) = E[(\text{MP2(FC)/G3MP2large})//\text{B3LYP/6-31G(d)}] - [E(\text{MP2(FC)/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)})] \quad (3.2)$$

$$\Delta E(\text{HLC}) = -An_{\beta} - B(n_{\alpha} - n_{\beta}) \quad (3.3)$$

$$E(\text{EPZ}) = 0,960 \times \text{EZP}[\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \quad (3.4)$$

No qual, $A = 10,041$ mhartrees e $B = 4,995$ mhartrees para sistemas moléculares, e $A = 10,188$ mhartrees e $B = 2,323$ mhartrees para sistemas atômicos; n_{α} e n_{β} representam o número de elétrons de valência α e β , respetivamente, em que $n_{\alpha} \geq n_{\beta}$.

De notar que na equação (3.1), são ainda consideradas a “correção de nível mais elevado” do inglês *higher-level correction* (HLC) e a correção orbital-spin (OS). O termo $\Delta E(\text{HLC})$ é adicionado na equação de modo a compensar deficiências do método, e o termo $\Delta E(\text{OS})$ é adicionado quando são apenas considerados sistemas atômicos. Sempre que possível a correção spin-orbital é obtida através de valores experimentais, caso contrário é possível obtê-las através de cálculos teóricos.

3.3 Procedimento

O procedimento de otimização da geometria passa por desenhar uma geometria arbitrária inicial, próxima da geometria de equilíbrio. Depois de submeter uma determinada molécula ao cálculo teórico, as coordenadas dos átomos que constituem a molécula são alteradas de modo a obter a geometria de energia mínima. Sempre que possível, repete-se este procedimento tendo em conta os possíveis arranjos estruturais que a molécula possa ter, de modo a obter a energia mínima.

Os cálculos teóricos para além de caracterizarem as geometrias de equilíbrio, também permitem obter frequências vibracionais associadas a sistemas isolados, no estado gasoso, a 0 K. Deste modo, as frequências vibracionais necessitam de ser ajustadas, através de um fator de escala, que permite corrigir efeitos não considerados no tratamento teórico.

Na execução do cálculo teórico, a energia que corresponde à entalpia absoluta, a $T = 0$ K, $H_{0\text{ K}}^{\circ}$, é convertida para a temperatura referência, $T = 298,15$ K, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, em hartree. De notar que o hartree corresponde a 2625,5 kJ/mol.

3.4 Tratamento de resultados

As entalpias de formação no estado gasoso, a 298,15 K, são derivadas a partir de reações de trabalho hipotéticas, no estado gasoso, tendo em conta a lei de Hess. Entre as reações de trabalho utilizadas estão a de atomização reações isodésmicas e homodesmóticas. As reações de atomização envolvem os átomos constituintes da molécula em estudo como espécies auxiliares, nos respetivos estados fundamentais, isto é, as ligações do composto em estudo são quebradas, originando os átomos que a constituem. Nas reações isodésmicas observa-se o mesmo número e tipo de ligações, quer nos reagentes, quer nos produtos, e nas homodesmóticas os estados de hibridização de cada átomo presente na reação são conservados.

A determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, a 298,15 K, de um composto em estudo necessita de valores experimentais da mesma propriedade para as restantes espécies (átomos ou moléculas) da reação.

Para uma reação de atomização do tipo:



Primeiro, é determinada a variação de entalpia de reação através da expressão:

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum H_{298,15\text{ K}}^\circ(\text{produtos,g}) - \sum H_{298,15\text{ K}}^\circ(\text{reagente,g}) \quad (3.6)$$

A $\Delta_f H_m^\circ(g)$, a 298,15 K é posteriormente determinada através da expressão:

$$\Delta_f H_m^\circ(C_a H_b O_c N_d) = a \cdot \Delta_f H_m^\circ(C) + b \cdot \Delta_f H_m^\circ(H) + c \cdot \Delta_f H_m^\circ(O) + d \cdot \Delta_f H_m^\circ(N) - \Delta_r H_m^\circ \quad (3.7)$$

Apesar das reações de atomização serem uma escolha de reação comum para estimar $\Delta_f H_m^\circ(g)$, estas não são a melhor opção, pois os pares de eletrões que estabelecem uma ligação química estão fortemente correlacionados. Isto sugere que o deficiente tratamento da energia de correlação contribui na obtenção de erros na estimativa de $\Delta_f H_m^\circ(g)$.

Para uma reação isodésmica ou homodesmótica do tipo:



Em que A corresponde ao composto em estudo. Procede-se, da mesma forma, à determinação da entalpia de reação. Seguindo-se da determinação da entalpia molar de formação padrão, na fase gasosa, a $T = 298,15$ K, para o composto A, através da equação:

$$\Delta_f H_m^\circ(A) = \Delta_f H_m^\circ(C) + \Delta_f H_m^\circ(D) - \Delta_f H_m^\circ(B) - \Delta_r H_m^\circ \quad (3.9)$$

Como já fora referido, nas reações isodésmicas existe a conservação do número e tipos de ligações entre os reagentes e produtos. A semelhança estrutural entre ambos permite que os erros que resultem de um tratamento deficiente da correlação eletrónica sejam similares em ambos os lados, cancelando-se.

3.5 Análise conformacional

Como fora referido anteriormente, foram efetuados cálculos tendo em conta as diferentes disposições conformacionais que uma determinada molécula possa apresentar. Tendo em conta as $\Delta_f H_m^\circ(g)$ obtida para cada conformero considerado nas reações de trabalho hipotéticas, é possível obter a média dos resultados obtidos para cada conformero, juntamente com a incerteza expandida associada. Posteriormente, para cada conformero é estimada a entropia molar de formação padrão, na fase gasosa, a 298,15 K, $\Delta_f S_m^\circ(g)$. Através da equação:

$$\Delta_f S_m^\circ(g) = S_{298,15\text{ K}}^\circ(\text{conformero } i) - \sum S_{298,15\text{ K}}^\circ(\text{elementos}) \quad (3.10)$$

Os valores de entropia absoluta padrão, $S_{298,15\text{ K}}^\circ$, dos diferentes conformeros são obtidos através do método B3LYP/6-31G(d) para um fator de escala vibracional de 1,0029²⁴⁹, enquanto que $S_{298,15\text{ K}}^\circ$ dos elementos correspondem aos valores indicados abaixo, tendo, posteriormente, em conta a sua estequiometria.

$$S_{298,15\text{ K}}^\circ(\text{C,cr}) = 5,740 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^{250}$$

$$S_{298,15\text{ K}}^\circ(\text{H}_2,\text{g}) = 130,680 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^{250}$$

$$S_{298,15\text{ K}}^\circ(\text{O}_2,\text{g}) = 205,147 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^{250}$$

$$S_{298,15\text{ K}}^\circ(\text{N}_2,\text{g}) = 191,609 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^{250}$$

Conhecendo $\Delta_f H_m^\circ(g)$ e $\Delta_f S_m^\circ(g)$ de um determinado conformero, é possível calcular a energia de Gibbs molar de formação padrão, no estado gasoso, $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a $T = 298,15$ K, aplicando a expressão:

$$\Delta_f G_m^\circ(g) = \Delta_f H_m^\circ(g) - T \cdot \Delta_f S_m^\circ(g) \quad (3.11)$$

Sabendo isto, é possível realizar a análise da composição conformacional, χ_i , de uma molécula através da distribuição de Boltzmann, conforme a equação:

$$\chi_i = \frac{e^{-\frac{\Delta_f G_m^\circ(g)}{RT}}}{\sum_i e^{-\frac{\Delta_f G_m^\circ(g)}{RT}}} \quad (3.12)$$

Tendo em conta o resultado obtido para χ_i , é possível estimar $\Delta_f H_m^\circ(g)$ de uma molécula tendo em conta a contribuição de cada conformero.

4 Resultados

4.1 Considerações gerais

Esta secção tem como finalidade a apresentação de um conjunto de resultados de propriedades obtidas por via experimental que permitem calcular os parâmetros pretendidos, designadamente a energia mássica de combustão, $\Delta_c u^0$, obtida a partir da calorimetria de combustão em bomba estática, as entalpias de sublimação, $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$, de vaporização, $\Delta_l^g H_m^\circ$, obtidas por recurso ao método de efusão de Knudsen e/ou microcalorimetria Calvet, e as entalpias de fusão, $\Delta_{cr}^l H_m^\circ$, obtidas por calorimetria diferencial de varrimento. Com base nestes dados experimentais, foi possível calcular a entalpia de formação em fase gasosa para os vários compostos estudados.

No que se refere a estudos computacionais, os valores das entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K, para diversas reações de trabalho hipotéticas, para os compostos estudados são também apresentados neste capítulo.

Segue-se um resumo de aspetos relevantes para a compreensão dos registos apresentados nas diversas tabelas.

4.1.1 Calorimetria de combustão

No caso da calorimetria de combustão, os símbolos e abreviaturas que descrevem os parâmetros tabelados são os seguintes:

$m(\text{CO}_2, \text{total})$	massa de dióxido de carbono recolhida no fim de cada ensaio;
$m(\text{comp})$	massa de composto utilizado no ensaio de combustão;
$m(\text{comp. corrigido})$	massa de composto utilizado no ensaio de combustão;
$m(\text{algodão})$	massa de algodão;
$m(\text{AC})$	massa de auxiliar de combustão;
$m(\text{carbono})$	massa de carbono formado na combustão;
T_i	temperatura inicial do período principal;
T_f	temperatura final do período principal;
ΔT_{ad}	variação de temperatura em condições de adiabaticidade;
ε_f	capacidade calorífica dos conteúdos de bomba no fim da experiência;

$\Delta m(\text{H}_2\text{O})$	diferença da massa de água adicionada ao calorímetro em relação ao valor de referência (3116,3 g);
$\Delta U(\text{PBI})$	variação de energia do processo de bomba isotérmico;
$\Delta U(\text{carbono})$	energia de carbono formado no cadinho durante a combustão;
$\Delta U(\text{AC})$	energia de combustão do auxiliar de combustão;
$\Delta U(\text{algodão})$	energia de combustão do algodão;
$\Delta U(\text{HNO}_3)$	energia de correção para a formação de ácido nítrico;
$\Delta U(\text{ign})$	energia elétrica utilizada na ignição;
ΔU_2	correção de energia interna para o estado padrão;
$\Delta_c u^\circ$	energia mássica de combustão padrão;
% CO_2	percentagem de dióxido de carbono.

As expressões dos parâmetros que foram quantificados através de fórmulas de cálculo estão abaixo apresentados.

A variação de energia do processo de bomba isotérmico, $\Delta U(\text{PBI})$, é expressa na equação (2.35), descrita no capítulo 2. Para obter esta propriedade, o valor do equivalente energético do calorímetro utilizado com bomba vazia, ϵ_{cal} , foi de $16002,6 \pm 1,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, obtido a partir da combustão de ácido benzóico. A capacidade calorífica da bomba no fim da experiência, ϵ_f , é quantificada a partir equação (2.31).

- Energia de carbono formado presente no cadinho durante a combustão, $\Delta U(\text{carbono})$

$$\Delta U(\text{carbono}) = m(\text{carbono}) \cdot \Delta_c u^\circ(\text{carbono}) \quad (4.1)$$

em que, $\Delta_c u^\circ(\text{carbono})$ corresponde à energia mássica de combustão padrão do carbono, cujo valor é de $-33 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ²⁵¹.

- Energia de combustão do auxiliar de combustão utilizado, $\Delta U(\text{AC})$

$$\Delta U(\text{AC}) = m(\text{AC}) \cdot \Delta_c u^\circ(\text{AC}) \quad (4.2)$$

em que, $\Delta_c u^\circ(\text{AC})$ corresponde à energia mássica de combustão padrão do auxiliar de combustão utilizado; caso se trate de um saco de melinex o seu valor é de $-22902 \pm 5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, ²⁵², caso seja uma pastilha de ácido benzóico este é de $-26434 \pm 3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ²⁵³.

Sempre que foi necessário recorrer a um auxiliar de combustão foi utilizado um saco de melinex, com exceção do 5-hidroxi-antranilato de metilo, em que foi usado uma pastilha de ácido benzóico por ensaio.

- Energia de combustão do algodão, $\Delta U(\text{algodão})$

$$\Delta U(\text{algodão}) = m(\text{algodão}) \cdot \Delta_c U^\circ(\text{alg}) \quad (4.3)$$

em que, $m(\text{algodão})$ representa a massa de algodão utilizada, e $\Delta_c U^\circ(\text{alg})$ a energia mássica de combustão padrão do algodão, cujo valor é $-16240 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ²⁵¹.

- Energia de correção para a formação de ácido nítrico, $\Delta U(\text{HNO}_3)$

$$\Delta U(\text{HNO}_3) = \Delta_f U_m^\circ(\text{HNO}_3) \times n(\text{HNO}_3) \quad (4.4)$$

em que, $\Delta_f U_m^\circ(\text{HNO}_3)$ corresponde à energia molar de formação padrão de uma solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, cujo valor é de $-59,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ²⁵⁴; e $n(\text{HNO}_3)$ à quantidade de substância do ácido nítrico, determinada por titulação ácido-base.

- Energia elétrica utilizada na ignição, $\Delta U(\text{ign})$

$$\Delta U(\text{ign}) = -\frac{1}{2} C (V_f^2 - V_i^2) \quad (4.5)$$

em que, C representa a capacidade do condensador ($1400 \times 10^{-6} \text{ F}$), V_f à voltagem registada após a ignição e V_i à voltagem registada antes da ignição.

A correção da energia interna para o estado padrão, ΔU_Σ , corresponde ao somatório de todas as correções energéticas consideradas numa experiência, como é apresentado na equação 4.6.

$$\begin{aligned} \Delta U_\Sigma = & \Delta U_i(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + \Delta U(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta U_i(\text{material comburente}) + \\ & \Delta U_i(\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ diss}) + \Delta U_i(\text{gas}) + \Delta U_f(\text{CO}_2 \text{ solução final}) + \Delta U_f(\text{O}_2 + \text{N}_2) + \\ & \Delta U_f(\text{solução final}) + \Delta U(\text{HNO}_3, \text{diluído}) + \Delta U_f(\text{gás}) + \Delta U_f(\text{H}_2\text{O vap}) \end{aligned} \quad (4.6)$$

em que, $\Delta U_i(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ corresponde à energia de vaporização da água, no estado inicial, $\Delta U(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ à energia da água em fase líquida, $\Delta U_i(\text{material comburente})$ à energia do

material comburente, ou seja, do composto em estudo, do fio de algodão e de um material auxiliar possivelmente utilizado, $\Delta U_i(O_2 + N_2 \text{ diss})$ corresponde à energia do oxigénio e azoto dissolvido no estado inicial, $\Delta U_i(\text{gas})$ à mistura gasosa, no estado inicial, $\Delta U_f(\text{CO}_2 \text{ solução final})$ à energia do dióxido de carbono dissolvido na solução final, $\Delta U_f(O_2 + N_2)$ à energia de oxigénio e azoto, no estado final, $\Delta U_f(\text{solução final})$ à energia da solução final no estado final, $\Delta U(\text{HNO}_3, \text{ diluído})$ energia de ácido nítrico diluída, $\Delta U_f(\text{gás})$ à energia da mistura gasosa no estado final e $\Delta U_f(\text{H}_2\text{O}, \text{ g})$ à energia de água vaporizada no estado final.

O intervalo de incerteza associado aos valores correspondentes à média energia mássica de combustão padrão, é igual ao desvio padrão da média (\bar{x}), de um conjunto n de determinações x_i , de acordo com a equação seguinte.

$$\sigma(\Delta_c u^\circ) = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (4.7)$$

Nas tabelas 4.60 e 4.61 são apresentadas energias e entalpias molares de combustão padrão, como ainda as entalpias molares de formação padrão em fase condensada para os derivados do antranilato e do cinamato, a $T = 298,15 \text{ K}$, respetivamente.

O valores das energias molares de combustão padrão, $\Delta_c U_m^\circ$, entalpias molares de combustão padrão, $\Delta_c H_m^\circ$, e as entalpias molares de formação padrão, $\Delta_f H_m^\circ$, resultam das equações (2.39), (2.40) e (2.42), respetivamente, e estão apresentados nas tabelas 4.60 e 4.61, para os derivados do antranilato e do cinamato, respetivamente. A incerteza associada a estes valores são calculadas através das equações (4.8) e (4.9).

$$\frac{\sigma(\Delta_c U_m^\circ)}{\Delta_c U_m^\circ} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{AB}}{AB}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\epsilon_{\text{cal}}}}{\epsilon_{\text{cal}}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{AC}}{\Delta_c U^\circ(AC)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta_c U^\circ}}{\Delta_c U^\circ}\right)^2} \quad (4.8)$$

$$\sigma(\Delta_f H_m^\circ) = \sqrt{\left(a\sigma_{\Delta_{\text{CO}_2}}\right)^2 + \left(\frac{b}{2}\sigma_{\Delta_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2 + \sigma(\Delta_c U_m^\circ)^2} \quad (4.9)$$

De notar, que para obter uma incerteza com um grau de confiança de 95%, é utilizado um fator de expansão, que por convenção é igual a dois. Este fator é por sua vez multiplicado pela incerteza associada estimada de cada um dos parâmetros.

4.1.2 Microcalorimetria Calvet

Para a microcalorimetria de Calvet, os parâmetros tabelados em função dos ensaios realizados são descritos como:

T_{Calvet}	temperatura à que a experiência foi realizada;
$m(\text{capilar amostra})$	massa do tubo capilar da amostra;
$m(\text{capilar referência})$	massa do tubo capilar de referência;
$m(\text{comp})$	massa de amostra do composto;
$\Delta H(\text{branco})$	correção energética para a queda e aquecimento dos capilares;
$\Delta H(\text{obs})$	variação entálpica medida para o processo de transição de fase, obtida através da integração do termograma obtido em cada ensaio experimental;
$\Delta H(\text{corr})$	variação entálpica medida corrigida;
$\Delta_{\text{cr}, 298,15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp})$	entalpia molar de sublimação padrão nas condições experimentais;
$\Delta_{\text{l}, 298,15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp})$	entalpia molar de vaporização padrão nas condições experimentais;
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g})$	termo entálpico de correção, obtido a partir das capacidades caloríficas molares dos compostos em fase gasosa, usando as frequências vibracionais (escaladas por um fator de $0,960 \pm 0,022$) calculadas através do método B3LYP com a base 6-31G(d);
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K})$	entalpia molar de sublimação a 298,15 K;
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K})$	entalpia molar de vaporização a 298,15 K.

Abaixo segue um conjunto de equações que permitem avaliar as propriedades energéticas referidas.

A expressão que quantifica a correção entálpica do branco, $\Delta H(\text{branco})$, é apresentada na equação (2.61). A soma desta propriedade com o valor obtido através da integração do termograma obtido, $\Delta H(\text{obs})$, permite a correção deste último, resultando $\Delta H(\text{corr})$.

$$\Delta H(\text{corr}) = \Delta H(\text{obs}) + \Delta H(\text{branco}) \quad (4.10)$$

A entalpia molar de sublimação ou vaporização padrão, $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g},T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_m^{\circ}(\text{exp})$, relativa às condições experimentais é idêntica àquela transcrita na equação (2.64), conforme a equação seguinte.

$$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g},T}_{298,15\text{K}} H_m^{\circ} = \frac{K_{\text{cal}} \cdot \Delta H(\text{corr}) \cdot M}{m(\text{comp})} \quad (4.11)$$

De modo a obter valores corretos das entalpias de transição de fase em microcalorimetria Calvet é necessário realizar calibração *in situ* ao microcalorímetro, após o estudo de cada composto, para determinar a constante de calibração, K_{cal} , recorrendo a calibrantes como o *n*-decano e o *n*-undecano, para processos de vaporização, ou o naftaleno, antraceno e dibenzotiofeno, para processos de sublimação.

A entalpia molar de transição de fase padrão é posteriormente convertida à temperatura de 298,15 K, $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_m^{\circ}(298,15\text{K})$, através da sua subtração com o termo entálpico de correção gasoso dos compostos estudados, $\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_m^{\circ}(\text{g})$, conforme a equação (4.12). Esta última propriedade é determinada através da integração de expressões polinomiais de terceiro grau das capacidades caloríficas molares em fase gasosa, através da expressão (4.13) obtidas recorrendo ao cálculo computacional das frequências vibracionais das capacidades caloríficas, em fase gasosa, em função da temperatura, usando o método B3LYP/6-31G(d).

$$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_m^{\circ}(298,15\text{K}) = \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g},T}_{298,15\text{K}} H_m^{\circ} - \Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_m^{\circ}(\text{g}) \quad (4.12)$$

$$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_m^{\circ}(\text{g}) = \int_{298,15\text{K}}^T C_p^{\circ}(\text{g}) dT \quad (4.13)$$

Os resultados dos ensaios de calibração podem ser consultados em apêndice (A.2), como ainda as expressões polinomial de terceiro grau das capacidades caloríficas molares em fase gasosa obtidas quer para os compostos, quer para os calibrantes (A.3).

A incerteza associada ao valor da entalpia molar de sublimação ou vaporização padrão, a 298,15 K, é igual à incerteza combinada, $\sigma(\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_m^{\circ}(298,15\text{K}))$ e o fator de

expansão (retirado da tabela *t*-student para um grau de confiança de 95% considerando um grau de liberdade efetivo calculado pela fórmula Welch-Satterthwaite)²⁵⁵ a multiplicar pela variância estimada. A incerteza combinada, $\sigma(\Delta_l^g H_m^\circ(298,15 \text{ K}))$, é determinada através da expressão 4.14.

$$\frac{\sigma(\Delta_l^g H_m^\circ(298,15 \text{ K}))}{\Delta_l^g H_m^\circ(298,15 \text{ K})} = \sqrt{\left(\frac{\sigma(\Delta_{l,298,15\text{K}}^{g,T} H_m^\circ)}{\Delta_{l,298,15\text{K}}^{g,T} H_m^\circ}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(k_{\text{cal}})}{k_{\text{cal}}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(\Delta_{298,15\text{K}}^T H_m^\circ(\text{g}))}{\Delta_{298,15\text{K}}^T H_m^\circ(\text{g})}\right)^2} \quad (4.14)$$

4.1.3 Método de efusão de Knudsen

Para o método de efusão de Knudsen os termos são:

T	temperatura do forno onde são introduzidas as células;
t	tempo de realização de uma experiência;
m_A	massa de composto na célula A;
m_B	massa de composto na célula B;
m_C	massa de composto na célula C;
p_A	pressão de vapor na célula A;
p_B	pressão de vapor na célula B;
p_C	pressão de vapor na célula C;
a	parâmetro que representa o declive na representação gráfica da equação de Clausius-Clapeyron;
b	parâmetro que representa a ordenada na origem na representação gráfica da equação de Clausius-Clapeyron;
R^2	coeficiente de correlação;
$\rho(<T>)$	pressão de vapor à temperatura média;
$\Delta_{cr}^g H_m^\circ (<T>)$	entalpia molar de sublimação padrão à temperatura média;
$\Delta_{cr}^g S_m^\circ (<T>, \rho(<T>))$	entropia molar de sublimação padrão à temperatura média e pressão à temperatura média;
$\Delta_{cr}^g H_m^\circ$	entalpia molar de sublimação padrão a 298,15 K;
$\Delta_{cr}^g S_m^\circ$	entropia molar de sublimação padrão a 298,15 K;
$\Delta_{cr}^g G_m^\circ$	energia de Gibbs molar de sublimação padrão a 298,15 K;
ρ	pressão de vapor a 298,15 K

As pressões de vapor desenvolvidas em cada célula foram calculadas através da equação (2.82), enquanto que a pressão de vapor à temperatura média foi calculado através da fórmula que se segue.

$$\rho(<T>) = e^{(b - \frac{a}{<T>})} \quad (4.15)$$

A entalpia molar de sublimação padrão foi calculada pela expressão (4.16), em que R corresponde à constante de gases.

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (<T>) = a \cdot R \quad (4.16)$$

A entropia molar de sublimação padrão à temperatura e pressão média, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ} (<T>, \rho <T>)$, a entalpia molar de sublimação padrão a 298,15 K, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$, a entropia molar de sublimação padrão a 298,15 K, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$, e a energia de Gibbs molar de sublimação padrão a 298,15 K, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$, são determinadas através das fórmulas (2.106), (2.105), (2.115) e (2.116), respetivamente.

A pressão de vapor de um determinado composto, a 298,15 K, p , é calculada a partir da fórmula (4.17), em que p_0 corresponde a 100000 bar e R à constante de gases ideais.

$$p = p_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}}{R \cdot 298,15}\right)} \quad (4.17)$$

As incertezas dos parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, a , declive da reta, e b , ordenada na origem, foram obtidas através do método dos mínimos quadrados. As incertezas associadas aos resultados de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (<T>)$, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ} (<T>, \rho <T>)$, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$ são apresentadas pelas expressões 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22, respetivamente.

$$\sigma(\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (<T>)) = \sqrt{R^2 \cdot \sigma(a)^2} \quad (4.18)$$

$$\sigma(\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ} (<T>, \rho <T>)) = \sqrt{\left(\frac{1}{T}\right)^2 \cdot \sigma(\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (<T>))^2} \quad (4.19)$$

$$\sigma(\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}) = \sigma(\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (<T>)) \quad (4.20)$$

$$\sigma(\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}) = \sigma(\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ} (<T>, \rho <T>)) \quad (4.21)$$

$$\sigma(\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}) = \sqrt{\sigma(\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ})^2 + 298,15^2 \cdot \sigma(\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ} (<T>, \rho <T>))^2} \quad (4.22)$$

4.1.4 Calorimetria diferencial de varrimento

Os estudos de calorimetria diferencial de varrimento tiveram a finalidade de verificar a existência de eventuais transições de fase para um determinado composto para um determinado intervalo de temperatura. Nos ensaios realizados, os intervalos de temperatura a que um determinado composto foi estudado compreendia os $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma temperatura $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ superior ao respetivo ponto de fusão. A velocidade de aquecimento a que os compostos foram submetidos foi de $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Destes estudos foi possível determinar as temperaturas, T_{fus} , e entalpias de fusão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\circ}$, para esses compostos, os resultados obtidos estão listados em tabelas.

Para o método de calorimetria diferencial de varrimento as propriedades tabeladas são:

T_{fus}	temperatura de fusão;
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})$	entalpia molar de fusão padrão, à temperatura de fusão medida.

A incerteza da temperatura de fusão e da entalpia molar de fusão padrão corresponde à raiz quadrada da combinação dos quadrados do desvio padrão da média de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})$ a multiplicar pelo fator de expansão, de valor 2, a somar com a incerteza da calibração.

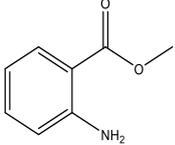
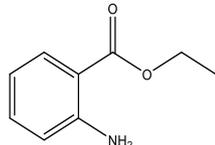
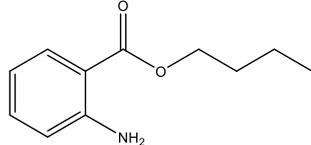
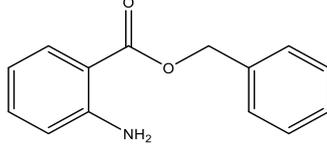
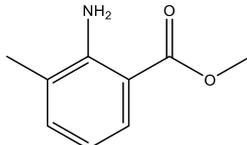
Nas tabelas associadas à componente computacional são apresentados esquemas de reações de trabalho considerados para estimar a entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa, a $298,15\text{ K}$, para além dos valores das entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$, para cada uma das reações. O valor médio da entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa, também é apresentado, juntamente com a incerteza que corresponde ao desvio padrão da média.

No apêndice A.4.3 são apresentadas tabelas complementares que permitiram estabelecer uma análise conformacional para as diversas moléculas estudadas.

4.2 Antranilatos

Nesta subsecção são apresentados os resultados experimentais e computacionais obtidos para os derivados do antranilato.

Tabela 4.1 – Intervalo de tabelas de resultados associados a um determinado composto.

Estrutura molecular (nome do composto)	Tabelas de resultados
 <p data-bbox="319 801 590 833">Antranilato de metilo</p>	4.2 a 4.4
 <p data-bbox="319 1019 590 1050">Antranilato de etilo</p>	4.5 a 4.7
 <p data-bbox="319 1243 590 1274">Antranilato de butilo</p>	4.8 a 4.10
 <p data-bbox="303 1467 606 1498">Antranilato de benzilo</p>	4.11 a 4.14
 <p data-bbox="271 1680 638 1711">3-metilantranilato de metilo</p>	4.15 a 4.17

.../...

Tabela 4.1 (Continuação)

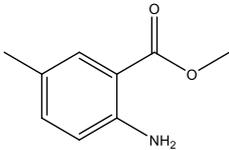
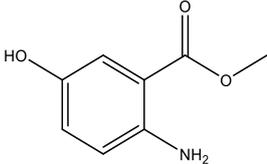
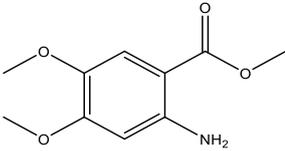
Estrutura molecular (nome do composto)	Tabelas de resultados
 <p>5-metilantranilato de metilo</p>	4.18 a 4.24
 <p>5-hidroxiantranilato de metilo</p>	4.25 a 4.31
 <p>4,5-dimetoxiantranilato de metilo</p>	4.32 a 4.38

Tabela 4.2 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^{\circ} = 0,1 \text{ MPa}$), a $T = 298,15 \text{ K}$, para antranilato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{ total}) / \text{g}$	1,50918	1,73168	1,53589	1,69696	1,65464	1,59998
$m(\text{comp}) / \text{g}$	0,57825	0,67671	0,59297	0,65868	0,64473	0,62015
$m(\text{comp corrigido}) / \text{g}$	0,57792	0,67666	0,59302	0,65849	0,64448	0,61967
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0,00210	0,00206	0,00224	0,00211	0,00211	0,00216
$m(\text{AC}) / \text{g}$	0,06975	0,06651	0,06595	0,06980	0,06557	0,06689
$m(\text{carbono}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
T_i / K	298,15086	298,15128	298,15031	298,15093	298,15074	298,15707
T_f / K	299,30464	299,46026	299,32375	299,43585	299,40606	299,37651
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,07764	1,23892	1,09790	1,21369	1,18332	1,14476
$\vartheta / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$	17,26	17,51	17,29	17,47	17,42	17,36
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0	0	-0,1	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	17262,99	19847,01	17587,09	19442,73	18955,90	18337,85
$\Delta U(\text{carbono}) / \text{J}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{AC}) / \text{J}$	1597,30	1523,29	1510,49	1598,45	1501,59	1531,97
$-\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	34,10	33,45	36,38	34,27	34,27	35,08
$-\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	28,29	31,72	32,19	31,20	34,40	30,79
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	0,65	0,62	0,69	0,67	0,91	1,16
$\Delta U_2 / \text{J}$	11,01	12,78	11,18	12,51	12,13	11,72
$-\Delta_c u^{\circ}(\text{corrigido}) / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	26980,01	26964,46	26975,22	26980,36	26957,41	26995,48
$\% \text{CO}_2$	99,944	99,992	100,009	99,972	99,962	99,922
$\langle -\Delta_c u^{\circ} \rangle = (26975,5 \pm 5,5) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \text{ }^a$						

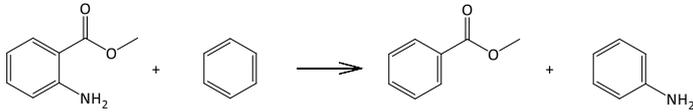
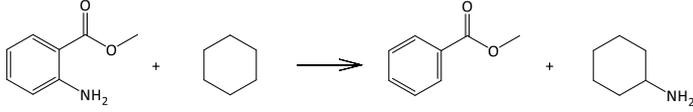
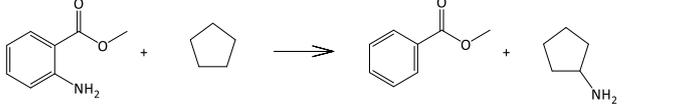
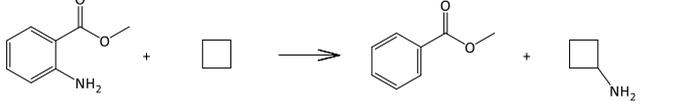
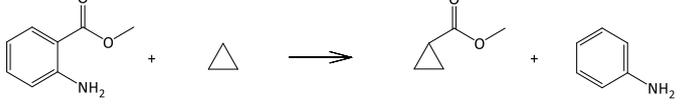
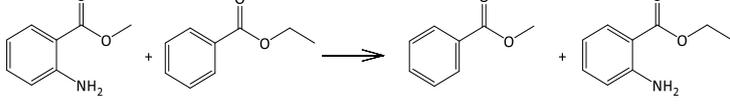
^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

Tabela 4.3 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de antranilato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	334,85	335,15	334,95	334,98	334,97	334,93
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	20,3066	18,9382	19,5208	19,1659	20,3102	20,6904
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	20,4052	18,9421	19,5991	19,2156	20,3116	20,7262
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	6,4558	5,0136	7,0783	6,0792	6,0317	7,1963
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	31,642	29,982	31,568	31,018	29,178	29,864
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	3,075	2,356	3,372	2,925	2,807	3,440
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	3,107	2,386	3,404	2,956	2,836	3,470
$\Delta_l^{g, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_m^\circ(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	77,72	76,87	77,66	78,52	75,93	77,87
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_m^\circ(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	6,69	6,75	6,71	6,72	6,72	6,71
$\Delta_l^g H_m^\circ(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	71,03	70,12	70,95	71,80	69,22	71,16
$\Delta_l^g H_m^\circ(298,15\text{K}) = 70,7 \pm 1,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^a						

^a A incerteza associada à entalpia de vaporização molar padrão, a 298,15 K, corresponde à incerteza expandida determinada através da incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com undecano) e o fator de expansão $k = 2,20$ (para um grau de liberdade de 11, calculado através da fórmula Welch-Satterthwaite, para um grau de confiança de 95%)²⁵⁵.

Tabela 4.4 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_8H_9NO_2 \rightarrow 8 C + 9 H + N + 2 O$	I	8954,40	-288,09
	II	12,74	-281,76
	III	26,99	-282,10
	IV	25,80	-277,82
	V	23,93	-283,94
	VI	9,00	-279,97
	VII	-0,16	-284,99
	VIII	-0,76	-287,21

Média $-283,2 \pm 2,9^a$

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 8 experiências e um fator de cobertura de $k = 2,36$ para 7 graus de liberdade).

Tabela 4.5 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^{\circ} = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para antranilato de etilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total}) / \text{g}$	1,43758	1,54505	1,53736	1,59422	1,52803	1,58214
$m(\text{comp}) / \text{g}$	0,53471	0,58028	0,57724	0,60078	0,57199	0,59479
$m(\text{comp corrigido}) / \text{g}$	0,53451	0,58048	0,57671	0,60005	0,57148	0,59423
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0,00199	0,00207	0,00224	0,00218	0,00216	0,00218
$m(\text{AC}) / \text{g}$	0,06668	0,06544	0,06589	0,06633	0,06750	0,06715
$m(\text{carbono}) / \text{g}$	0	0	0	0	0,00009	0
T_i / K	298,15108	298,15120	298,15039	298,15060	298,15096	298,15143
T_f / K	299,28303	299,35744	299,35376	299,39344	299,34580	299,38478
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,05383	1,13235	1,12851	1,17038	1,12089	1,16095
$\varphi / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$	17,26	17,39	17,38	17,45	17,37	17,44
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0	0	0,1	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	16882,21	18140,23	18079,18	18749,55	17956,62	18598,46
$\Delta U(\text{carbono}) / \text{J}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{AC}) / \text{J}$	1527,17	1498,62	1509,12	1519,18	1545,90	1537,91
$-\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	32,32	33,62	36,38	35,40	35,08	35,40
$-\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	29,05	29,28	31,32	27,83	29,11	28,29
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	0,79	0,72	0,71	0,77	0,62	0,65
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	9,94	10,75	10,69	11,16	10,64	11,06
$-\Delta_c u^{\circ}(\text{corrigido}) / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	28592,18	28540,82	28594,67	28589,78	28589,40	28583,46
$\% \text{CO}_2$	99,963	100,033	99,909	99,878	99,911	99,906
$\langle -\Delta_c u^{\circ} \rangle = (28581,7 \pm 8,3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \text{ }^a$						

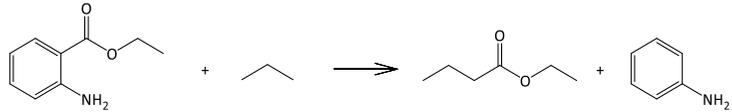
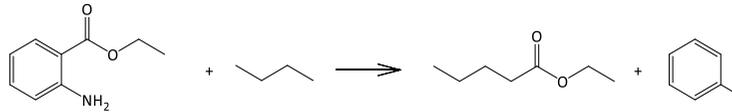
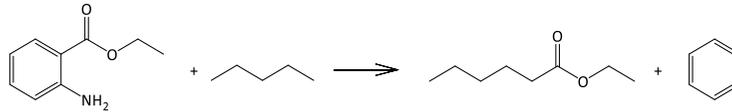
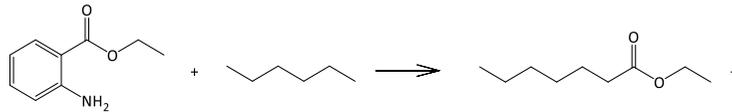
^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

Tabela 4.6 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de antranilato de etilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	334,82	334,90	334,96	334,95	334,86	334,98
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	20,2697	20,2474	20,8388	20,4691	20,7714	20,2655
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	20,3140	20,2643	20,8468	20,4889	20,7714	20,2655
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	5,056	6,338	5,803	5,339	5,570	5,240
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	30,260	29,599	29,074	29,568	30,830	30,436
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	2,305	2,816	2,620	2,417	2,533	2,348
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	2,335	2,846	2,649	2,446	2,564	2,379
$\Delta_l^{g, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_m^\circ(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	81,48	79,23	80,56	80,84	81,22	80,09
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_m^\circ(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	6,242	6,256	6,266	6,265	6,249	6,270
$\Delta_l^g H_m^\circ(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	75,24	72,98	74,29	74,57	74,57	73,82
$\Delta_l^g H_m^\circ(298,15\text{K}) = 74,3 \pm 2,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^a						

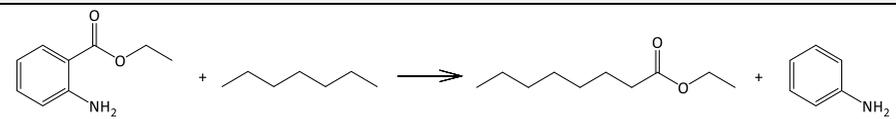
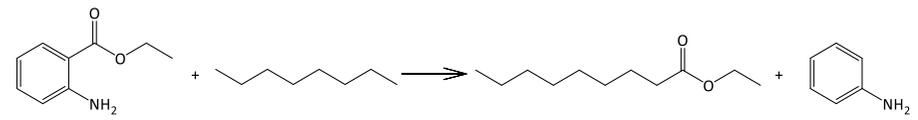
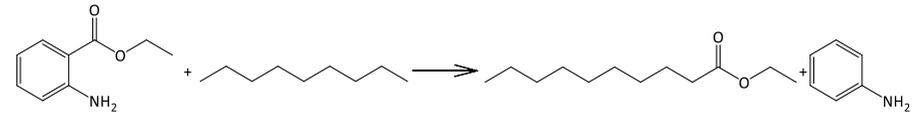
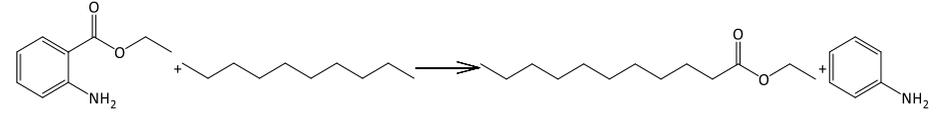
^a A incerteza associada à entalpia de vaporização molar padrão, a 298,15 K, corresponde à incerteza expandida determinada através da incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com undecano) e o fator de expansão $k = 2,26$ (para um grau de liberdade de 9, calculado através da fórmula Welch-Satterthwaite, para um grau de confiança de 95%)²⁵⁵.

Tabela 4.7 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de etilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ(g)$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ(g)$ /kJ·mol ⁻¹
$C_9H_{11}NO_2 \rightarrow 9 C + 11 H + N + 2 O$	I	10140,26	-321,21
	II	37,92	-320,02
	III	25,33	-317,83
	IV	25,20	-318,40
	V	25,12	-318,22
	VI	24,73	-318,73
	VII	24,64	-318,64

.../...

Tabela 4.7 (continuação)

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ(\text{g})$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ /kJ·mol ⁻¹
	VIII	24,51	-319,81
	IX	24,50	-318,90
	X	24,42	-321,12
	XI	24,57	-321,97
		Média	-319,5 ± 0,9 ^a

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 11 experiências e um fator de cobertura de k = 2,23 para 10 graus de liberdade)

Tabela 4.8 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^{\circ} = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para antranilato de butilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total}) / \text{g}$	1,29975	1,59512	1,52143	1,53155	1,56760	1,55333
$m(\text{comp}) / \text{g}$	0,44936	0,57141	0,54205	0,54368	0,55933	0,55298
$m(\text{comp corrigido}) / \text{g}$	0,44963	0,57184	0,54179	0,54346	0,55933	0,55262
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0,00211	0,00227	0,00213	0,00202	0,00224	0,00207
$m(\text{AC}) / \text{g}$	0,07420	0,06938	0,07017	0,07284	0,07107	0,07230
$m(\text{carbono}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
T_i / K	298,15154	298,15104	298,15140	298,15098	298,15098	298,16450
T_f / K	299,21634	299,44173	299,38546	299,39398	299,41943	299,42184
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0,98410	1,21591	1,15932	1,16642	1,19478	1,18381
$\varphi / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	17,20	17,58	17,20	17,21	17,49	17,24
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0	0	-0,1	0,1	0	0,1
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	15763,88	19477,89	18570,39	18685,11	19139,27	18963,76
$\Delta U(\text{carbono}) / \text{J}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{AC}) / \text{J}$	1699,42	1588,85	1607,13	1668,12	1627,69	1655,79
$-\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	34,27	36,86	34,59	32,80	36,38	33,62
$-\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	22,37	19,93	25,04	25,22	25,27	25,16
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	1,21	1,21	1,20	1,20	1,21	1,18
$\Delta U_2 / \text{J}$	8,36	10,44	9,90	9,98	10,22	10,13
$-\Delta_c u^{\circ}(\text{corrigido}) / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	31135,53	31165,73	31181,32	31187,19	31179,64	31195,14
$\% \text{CO}_2$	100,061	100,075	99,953	99,961	99,999	99,935
$\langle -\Delta_c u^{\circ} \rangle = (31174,1 \pm 8,7) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^a$						

^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

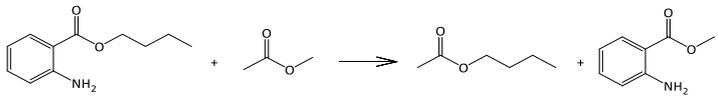
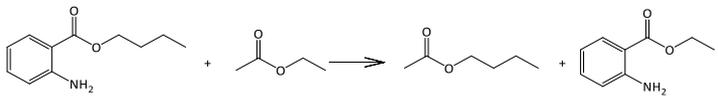
Tabela 4.9 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de antranilato de butilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	365,55	365,56	365,58	365,55	365,47	365,69
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	21,0388	21,6300	22,2003	22,5360	21,0966	21,6490
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	20,1001	21,7028	22,2423	22,5806	21,1789	21,7242
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	6,5260	6,9844	6,7744	6,4704	6,0316	5,5003
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	36,206	36,195	34,202	34,003	37,129	36,315
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	3,212	3,395	3,266	3,138	2,934	2,641
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	3,248	3,431	3,300	3,172	2,971	2,677
$\Delta_l^{g, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_m^\circ (\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	97,04	95,78	94,98	95,59	96,04	94,90
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_m^\circ (\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	17,50	17,50	17,51	17,50	17,48	17,54
$\Delta_l^g H_m^\circ (298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	79,54	78,27	77,48	78,09	78,56	77,36

$$\Delta_l^g H_m^\circ (298,15\text{K}) = 78,2 \pm 2,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^a$$

^a A incerteza associada à entalpia de vaporização molar padrão, a 298,15 K, corresponde à incerteza expandida determinada através da incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com undecano) e o fator de expansão $k = 2,23$ (para um grau de liberdade de 10, calculado através da fórmula Welch-Satterthwaite, para um grau de confiança de 95%)²⁵⁵.

Tabela 4.10 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de butilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15\text{K}$.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ (\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ (\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2 \rightarrow 11 \text{C} + 15 \text{H} + \text{N} + 2 \text{O}$	I	12487,07	-362,68
	II	1,40	-357,50
	III	0,72	-360,62
	Média	$-360,3 \pm 6,5 \text{ }^a$	

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 3 experiências e um fator de cobertura de $k = 4,30$ para 2 graus de liberdade).

Tabela 4.11 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$), a $T = 298,15 \text{ K}$, para antranilato de benzilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{ total}) / \text{g}$	1,51244	1,54579	1,59437	1,55654	1,56391	1,51560
$m(\text{comp}) / \text{g}$	0,52739	0,53451	0,55325	0,53814	0,54185	0,52508
$m(\text{comp corrigido}) / \text{g}$	0,52721	0,53453	0,55327	0,53867	0,54152	0,52516
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0,00209	0,00225	0,00235	0,00215	0,00219	0,00231
$m(\text{AC}) / \text{g}$	0,03689	0,04059	0,03954	0,04046	0,04027	0,03886
$m(\text{carbono}) / \text{g}$	0,00130	0	0	0	0	0,00025
T_i / K	298,15126	298,15009	298,15072	298,15102	298,15104	298,15014
T_f / K	299,30627	299,32766	299,36243	299,33539	299,34127	299,30786
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,07785	1,10025	1,13515	1,10716	1,11337	1,07944
$\vartheta / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	17,04	17,07	17,11	17,08	17,09	17,04
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	17267,22	17625,64	18184,78	17736,35	17835,84	17292,24
$\Delta U(\text{carbono}) / \text{J}$	42,90	0	0	0	0	8,25
$-\Delta U(\text{AC}) / \text{J}$	844,80	929,55	905,57	926,58	922,24	890,03
$-\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	33,94	36,54	38,16	34,92	35,57	37,51
$-\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	22,30	22,43	24,61	21,64	21,64	22,76
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	1,13	0,74	0,65	0,59	0,54	0,61
$\Delta U_2 / \text{J}$	10,60	10,82	11,18	10,90	10,97	10,60
$-\Delta_c u^\circ(\text{corrigido}) / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	31102,23	31103,19	31096,04	31080,02	31106,61	31112,66
$\% \text{CO}_2$	99,965	100,004	100,004	100,098	99,939	100,015
$\langle -\Delta_c u^\circ \rangle = (31100,2 \pm 4,6) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^a$						

^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

Tabela 4.12 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de sublimação de antranilato de benzilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	432,15	432,15	432,28	432,29	432,28	432,39
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	22,0887	21,4033	21,7250	21,7508	19,5848	20,9940
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	22,1564	21,4632	21,7881	21,8339	19,6668	20,9086
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	4,1808	4,1959	4,6209	4,5772	3,7365	3,9396
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	47,592	48,144	47,865	49,702	53,664	35,256
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	2,793	2,752	3,054	3,047	2,472	2,620
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	2,841	2,800	3,102	3,097	2,526	2,656
$\Delta_{\text{cr}, 298,15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	163,40	160,48	161,40	162,69	162,53	162,09
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	40,624	40,624	40,669	40,673	40,669	40,673
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	122,77	119,86	120,73	122,02	121,86	121,42

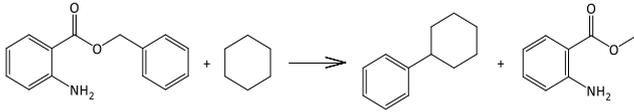
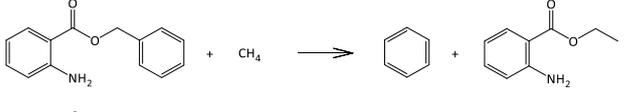
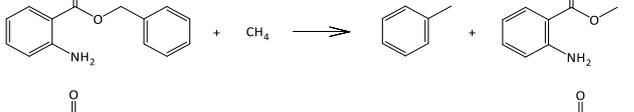
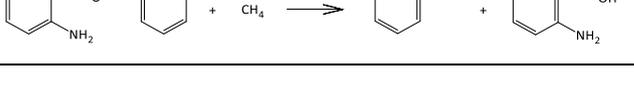
$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) = 121,4 \pm 1,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^{\text{a}}$$

^a A incerteza associada à entalpia de vaporização molar padrão, a 298,15 K, corresponde à incerteza expandida determinada através da incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com undecano) e o fator de expansão $k = 2,15$ (para um grau de liberdade de 14, calculado através da fórmula Welch-Satterthwaite, para um grau de confiança de 95%)²⁵⁵.

Tabela 4.13 – Valores experimentais obtidos por DSC para a temperatura de fusão e a entalpia de fusão molar padrão à temperatura média para o antranilato de benzilo.

Ensaio	$T_{\text{fus}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	350,84	29,21
2	350,83	27,94
3	350,74	29,33
4	350,79	29,22
5	350,81	29,13
6	350,90	28,88
Média	$350,8 \pm 0,4$	$28,9 \pm 0,4$

Tabela 4.14 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de benzilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_{14}H_{13}NO_2 \rightarrow 14 C + 13 H + N + 3 O$	I	14025,31	-186,91
	II	-4,48	-172,92
	III	17,13	-178,33
	IV	18,93	-178,13
	V	-6,42	-185,18
		Média	$-180,3 \pm 7,1^a$

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 8 experiências e um fator de cobertura de $k = 2,78$ para 4 graus de liberdade)

Tabela 4.15 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$), a $T = 298,15 \text{ K}$, para 3-metilantranilato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{ total}) / \text{g}$	1,53843	1,50836	1,51736	1,54946	1,44201	1,53137
$m(\text{comp}) / \text{g}$	0,57664	0,56755	0,56786	0,58147	0,57003	0,57026
$m(\text{comp corrigido}) / \text{g}$	0,57711	0,56621	0,56823	0,58088	0,56904	0,56963
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0,00226	0,00227	0,00211	0,00230	0,00217	0,00224
$m(\text{AC}) / \text{g}$	00,6593	0,06421	0,06613	0,06677	0,03234	0,07069
$m(\text{carbono}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
T_i / K	298,15007	298,15124	298,15115	298,15046	298,15084	298,14981
T_f / K	299,35195	299,33516	299,33797	299,36168	299,29447	299,34700
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,12689	1,10813	1,11156	1,13668	1,06616	1,12158
$\varepsilon_f / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	17,10	17,06	17,07	17,11	17,01	17,09
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0	-0,1	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	18052,44	17751,41	17806,82	18209,29	17079,47	17967,37
$\Delta U(\text{carbono}) / \text{J}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{AC}) / \text{J}$	1510,04	1470,52	1514,61	1529,23	740,63	1619,01
$-\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	36,70	36,86	34,27	37,35	35,24	36,38
$-\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	27,25	29,75	30,10	29,11	27,13	27,13
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	0,68	1,19	0,89	0,59	0,95	1,19
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	10,71	10,49	10,53	10,81	9,90	10,70
$-\Delta_c u^\circ (\text{corrigido}) / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	28533,71	28615,97	28538,36	28581,14	28584,13	28564,45
$\% \text{CO}_2$	100,081	99,764	100,066	99,899	99,827	99,890
$\langle -\Delta_c u^\circ \rangle = (28569,6 \pm 12,6) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^a$						

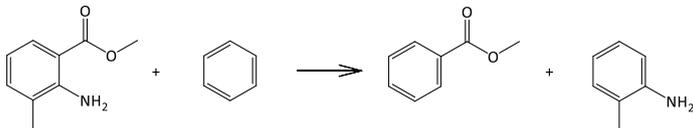
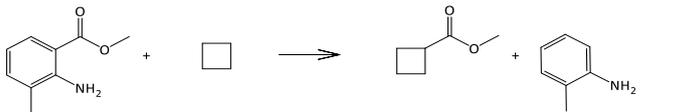
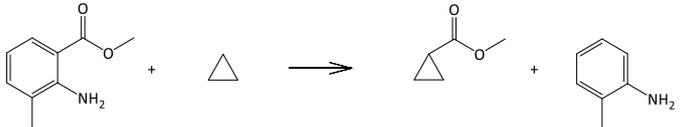
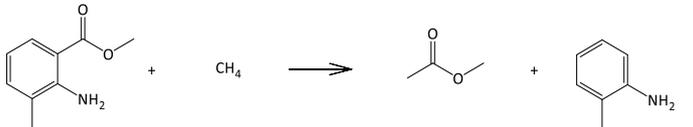
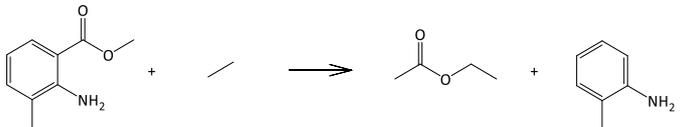
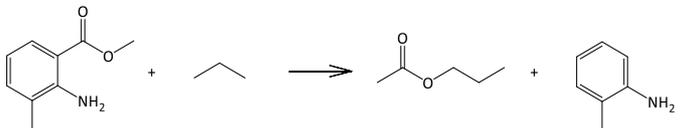
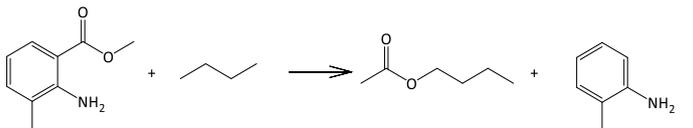
^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

Tabela 4.16 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de 3-metilantranilato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	345,85	345,58	345,70	345,46	374,58	345,72
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	19,4729	19,5920	20,2518	19,4882	20,5738	20,0952
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	19,5142	19,5986	20,3113	19,5908	20,6461	20,1245
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	6,449	5,263	5,286	5,852	6,653	5,680
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	32,531	31,522	32,869	34,758	33,057	31,969
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	3,034	2,463	2,489	2,763	3,117	2,669
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	3,067	2,495	2,522	2,798	3,150	2,701
$\Delta_l^{g, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_m^\circ(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	80,83	80,57	81,11	81,26	80,48	80,81
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_m^\circ(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	10,037	9,977	10,004	9,950	9,977	10,008
$\Delta_l^g H_m^\circ(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	70,79	70,59	71,10	71,31	70,50	70,80
$\Delta_l^g H_m^\circ(298,15\text{K}) = 70,9 \pm 2,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^a						

^a A incerteza associada à entalpia de vaporização molar padrão, a 298,15 K, corresponde à incerteza expandida determinada através da incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com undecano) e o fator de expansão $k = 2,37$ (para um grau de liberdade de 7, calculado através da fórmula Welch-Satterthwaite, para um grau de confiança de 95%)²⁵⁵.

Tabela 4.17 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o 3-metil-antranilato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_9H_{11}NO_2 \rightarrow 9 C + 11 H + N + 2 O$	I	10141,91	-323,07
	II	13,05	-316,10
	III	15,20	-340,10
	IV	8,68	-313,69
	V	37,98	-323,42
	VI	14,40	-321,20
	VII	14,53	-321,62
	VIII	14,81	-321,42

Média $-322,6 \pm 6,6^a$

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 8 experiências e um fator de cobertura de $k = 2,36$ para 7 graus de liberdade).

Tabela 4.18 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$), a $T = 298,15 \text{ K}$, para 5-metilantranilato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{ total}) / \text{g}$	1,54205	1,27308	1,77699	1,63174	1,38646	1,86482
$m(\text{comp}) / \text{g}$	0,64056	0,52933	0,73963	0,67923	0,57663	0,77687
$m(\text{comp corrigido}) / \text{g}$	0,64150	0,52945	0,73976	0,67893	0,57673	0,77628
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0,00241	0,00222	0,00199	0,00220	0,00223	0,00215
$m(\text{AC}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
$m(\text{carbono}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
T_i / K	298,15056	298,15035	298,15086	298,15356	298,14961	298,15069
T_f / K	299,36901	299,17828	299,53902	299,43772	299,25826	299,60399
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,14371	0,94545	1,31995	1,21239	1,02947	1,38397
$\varepsilon_f / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	16,09	15,83	16,32	16,19	15,91	16,44
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0,2	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	18321,69	15144,62	21144,18	19421,03	16490,58	22169,87
$\Delta U(\text{carbono}) / \text{J}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{AC}) / \text{J}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	39,14	36,05	32,32	35,73	36,22	34,92
$-\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	31,69	25,29	37,03	32,45	30,69	36,09
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	1,12	1,18	1,17	1,16	1,20	1,20
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	11,46	9,32	13,41	12,22	10,21	14,18
$-\Delta_c u^\circ(\text{corrigido}) / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	28430,77	28475,46	28468,91	28485,08	28457,46	28447,64
$\% \text{CO}_2$	100,147	100,024	100,018	99,956	100,018	99,924
$\langle -\Delta_c u^\circ \rangle = (28460,9 \pm 8,1) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^a$						

^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

Tabela 4.19 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de sublimação de 5-metilnitrato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	333,52	333,52	333,65	333,52	333,56	333,65
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	21,0344	22,0145	22,1685	21,8166	21,5491	20,2036
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	21,0983	22,0612	22,1809	21,9153	21,5831	20,3106
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	4,360	6,456	6,305	5,014	7,078	5,803
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	30,140	29,227	28,318	30,616	29,149	31,652
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	2,335	2,024	3,120	1,826	2,059	2,007
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	2,365	2,053	3,148	1,856	2,088	2,039
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	94,66	99,26	98,72	96,53	96,76	98,10
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	7,38	7,38	7,41	7,38	7,39	7,41
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	87,28	91,89	91,31	89,15	89,38	90,69

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) = 90,0 \pm 2,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^{\text{a}}$$

^a A incerteza associada à entalpia de vaporização molar padrão, a 298,15 K, corresponde à incerteza expandida determinada através da incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com undecano) e o fator de expansão $k = 2,18$ (para um grau de liberdade de 12, calculado através da fórmula Welch-Satterthwaite, para um grau de confiança de 95%)²⁵⁵.

Tabela 4.20 – Resultados obtidos para o método de efusão de knudsen para o 5-metilnitrato de metilo usando diferentes tamanhos de orifícios.

T / K	t / s	Células	m / mg			p / Pa		
			m_{A}	m_{B}	m_{C}	p_{A}	p_{B}	p_{C}
293,40	30063	A3-B6-C9	9,64	11,68	14,97	0,1557	0,1526	0,1557
294,28	30063	A2-B5-C8	11,01	13,24	16,75	0,1781	0,1732	0,1745
295,80	22550	A2-B5-C8	9,85	11,91	15,05	0,2129	0,2083	0,2095
297,79	18839	A2-B5-C8	10,61	12,85	16,22	0,2754	0,2698	0,2712
298,80	28879	A2-B5-C8	18,68	22,47	28,19	0,3169	0,3083	0,3080
300,12	28879	A1-B4-C8	22,35	27,15	33,60	0,3800	0,3734	0,3679
301,61	11915	A1-B4-C8	10,84	13,14	16,47	0,4478	0,4392	0,4382
303,29	11076	A2-B5-C8	12,31	14,67	18,47	0,5486	0,5288	0,5301
304,61	11076	A1-B4-C8	14,66	17,63	22,00	0,6547	0,6369	0,6327

.../...

Tabela 4.20 (Continuação)

T/K	t/s	Células	m/mg			p/Pa		
			m _A	m _B	m _C	p _A	p _B	p _C
306,26	11915	A2-B5-C8	18,71	22,4	28,22	0,7789	-	0,7565
307,76	10779	A2-B5-C8	20,39	24,63	30,73	0,9405	0,9190	0,9129
309,09	18839	A1-B4-C8	41,55	50,67	63,28	1,0990	1,0841	1,0779

Tabela 4.21 – Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron para o 5-metilantranilato de metilo e valores para a entalpia e entropia de sublimação média calculadas para uma temperatura média de 301,07 K.

Orifícios	a	b	R ²	p(<T>) /Pa	$\Delta_{cr}^g H_m^\circ (<T>)$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g S_m^\circ (<T>, p<T>)$ /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
Pequeno	36,5 ± 0,4	11250 ± 117	0,9998	0,430	93,5 ± 1,0	310,4 ± 3,3
Médio	36,4 ± 0,5	11228 ± 154	0,9996	0,419	93,4 ± 1,3	310,0 ± 4,3
Grande	36,2 ± 0,3	11158 ± 80	0,9999	0,433	92,8 ± 0,7	308,0 ± 2,3
Todos	36,3 ± 0,3	11201 ± 89	0,9994	0,415	93,1 ± 0,7	309,0 ± 2,3

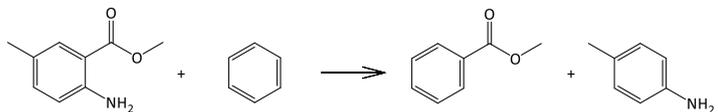
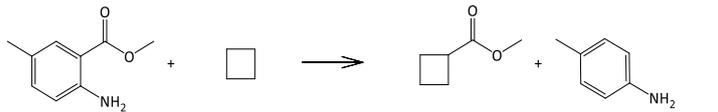
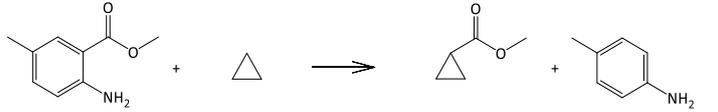
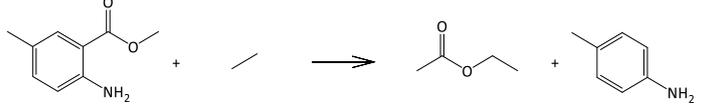
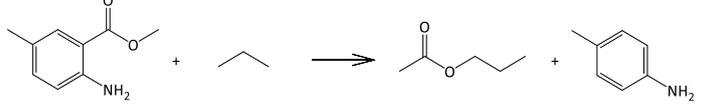
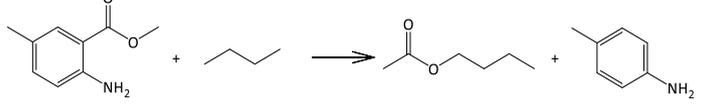
Tabela 4.22 – Entalpia, entropia e energia de Gibbs de sublimação padrão molar e pressão de vapor à temperatura de 298,15 K para o 5-metilantranilato de metilo

Composto	$\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g S_m^\circ$ /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g G_m^\circ$ /kJ·mol ⁻¹	p /Pa
5-metilantranilato de metilo	93,2 ± 0,7	206,3 ± 2,3	31,7 ± 1,0	2,80 x 10 ⁻¹

Tabela 4.23 – Valores experimentais obtidos por DSC para a temperatura de fusão e a entalpia de fusão molar padrão à temperatura média para o 5-metilantranilato de metilo.

Ensaio	T _{fus} / K	$\Delta_{cr}^l H_m^\circ (T_{fus})$ / kJ·mol ⁻¹
1	335,36	22,38
2	335,27	22,04
3	335,31	22,04
4	335,34	22,22
5	335,26	21,60
6	335,31	21,74
Média	335,3 ± 0,4	22,0 ± 0,3

Tabela 4.24 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o 5-metilnitrato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_9H_{11}NO_2 \rightarrow 9 C + 11 H + N + 2 O$	I	10137,15	-318,53
	II	13,07	-307,35
	III	15,22	-331,35
	IV	8,71	-304,94
	V	38,01	-314,66
	VI	14,42	-312,45
	VII	14,55	-312,87
	VIII	14,84	-312,67
	Média	$-314,4 \pm 6,7^a$	

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 8 experiências e um fator de cobertura de $k = 2,36$ para 7 graus de liberdade).

Tabela 4.25 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$), a $T = 298,15 \text{ K}$, para 5-hidroxiantranilato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{ total}) / \text{g}$	1,53949	1,52329	1,62892	1,57540	1,53935	1,94101
$m(\text{comp}) / \text{g}$	0,37614	0,37016	0,41627	0,40482	0,44878	0,40955
$m(\text{comp corrigido}) / \text{g}$	0,37706	0,37108	0,41642	0,40534	0,44921	0,40962
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0,00333	0,00305	0,00307	0,00350	0,00339	0,00287
$m(\text{AC}) / \text{g}$	0,29333	0,29207	0,29608	0,28384	0,23299	0,42561
$m(\text{carbono}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
T_i / K	298,15064	298,15079	298,15061	298,15048	298,15075	298,15088
T_f / K	299,26148	299,25150	299,32177	299,28525	299,26615	299,51657
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,03168	1,02179	1,09444	1,05780	1,03791	1,29834
$\vartheta / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	15,69	15,91	15,76	15,71	15,69	15,29
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	16525,75	16367,56	17531,13	16944,17	16625,54	20797,58
$\Delta U(\text{carbono}) / \text{J}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{AC}) / \text{J}$	7753,77	7720,70	7826,52	7502,98	6158,84	11250,51
$-\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	54,08	49,53	49,86	56,84	55,05	46,61
$-\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	17,66	22,12	21,65	20,89	22,18	25,47
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	1,13	0,82	1,08	1,02	1,20	0,80
$\Delta U_2 / \text{J}$	12,37	12,21	13,20	12,73	12,50	15,85
$-\Delta_c u^\circ(\text{corrigido}) / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	23038,04	23073,71	23098,58	23066,29	23097,61	23090,71
$\% \text{CO}_2$	100,244	100,249	100,036	100,128	100,097	100,017
$\langle -\Delta_c u^\circ \rangle = (23077,5 \pm 9,5) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^a$						

^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

Tabela 4.26 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de sublimação de 5-hidroxiantranilato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	416,75	416,75	416,75	418,88	416,88	416,88
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	20,1273	20,7259	21,0176	21,3451	21,0020	19,1204
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	20,1813	20,7676	21,0212	21,3717	21,0594	19,1656
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	3,937	3,974	4,404	4,798	5,004	4,869
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	46,916	44,898	41,242	42,634	45,772	47,882
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	3,304	3,257	3,653	4,013	4,144	4,080
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	3,351	3,302	3,694	4,056	4,144	4,080
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	148,63	145,08	146,45	147,59	146,16	148,01
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	26,338	26,338	26,338	26,371	26,371	26,371
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	122,29	118,74	120,12	121,22	119,79	121,64
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) = 120,6 \pm 2,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^{\text{a}}$						

^a A incerteza associada à entalpia de vaporização molar padrão, a 298,15 K, corresponde à incerteza expandida determinada através da incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com undecano) e o fator de expansão $k = 2,16$ (para um grau de liberdade de 13, calculado através da fórmula Welch-Satterthwaite, para um grau de confiança de 95%)²⁵⁵.

Tabela 4.27 – Resultados obtidos para o método de efusão de knudsen para o 5-hidroxiantranilato de metilo usando diferentes tamanhos de orifícios.

T/K	t/s	Células	m / mg			p / Pa		
			m_{A}	m_{B}	m_{C}	p_{A}	p_{B}	p_{C}
354,63	40253	A3-B6-C9	8,09	9,83	12,44	0,1066	0,1048	0,1056
356,22	40253	A2-B5-C8	10,12	12,12	15,20	0,1337	0,1295	0,1293
358,21	25716	A2-B5-C8	8,05	9,72	12,10	0,1669	0,1630	0,1616
360,10	25716	A1-B4-C7	10,19	12,44	15,19	0,2119	0,2092	0,2034
362,24	23552	A2-B5-C8	11,56	14,02	17,45	0,2632	0,2582	0,2559
364,12	23552	A1-B4-C7	14,52	17,69	21,86	0,3314	0,3266	0,3213
366,45	13769	A3-B6-C9	10,63	12,91	16,38	0,4164	0,4091	0,4132
368,21	13769	A2-B5-C8	13,03	15,63	19,55	0,5116	0,4964	0,4943
369,88	25716	A3-B6-C9	28,91	35,04	44,35	0,6092	0,5972	0,6018

.../...

Tabela 4.27 (continuação)

T/K	t/s	Células	m /mg			p /Pa		
			m _A	m _B	m _C	p _A	p _B	p _C
370,10	13769	A1-B4-C7	16,11	19,92	24,29	0,6342	0,6343	0,6158
372,21	10082	A2-B5-C8	14,67	17,98	21,95	0,7909	0,7841	0,7621
374,09	10082	A1-B4-C7	18,38	22,39	27,37	0,9934	0,7909	0,6541

Tabela 4.28 – Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron para o 5-hidroxiantranilato de metilo e valores para a entalpia e entropia de sublimação média calculadas para uma temperatura média de 364,36 K.

Orifícios	a	b	R ²	$\rho(<T>)$ /Pa	$\Delta_{cr}^g H_m^{\circ}(<T>)$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g S_m^{\circ}(<T>, \rho<T>)$ /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
Pequeno	39,9 ± 0,6	14936 ± 235	0,9996	0,335	124,2 ± 2,0	340,9 ± 5,5
Médio	39,9 ± 0,8	14959 ± 275	0,9994	0,315	124,4 ± 2,3	341,4 ± 6,3
Grande	39,9 ± 0,4	14860 ± 134	0,9999	0,338	123,6 ± 1,1	339,2 ± 3,0
Todos	38,8 ± 0,4	14918 ± 146	0,9993	0,319	124,0 ± 1,2	340,3 ± 3,3

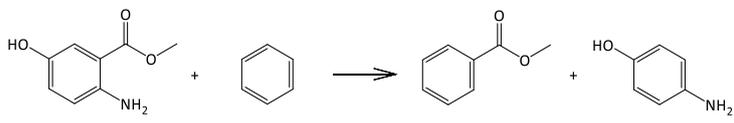
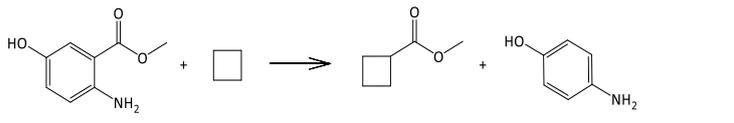
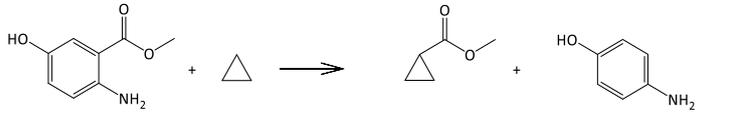
Tabela 4.29 – Entalpia, entropia e energia de Gibbs de sublimação padrão molar e pressão de vapor à temperatura de 298,15 K para o 5-hidroxiantranilato de metilo.

Composto	$\Delta_{cr}^g H_m^{\circ}$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g S_m^{\circ}$ /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g G_m^{\circ}$ /kJ·mol ⁻¹	p /Pa
5-hidroxiantranilato de metilo	126,8 ± 1,2	243,6 ± 3,3	54,2 ± 1,6	3,23 x 10 ⁻⁵

Tabela 4.30 – Valores experimentais obtidos por DSC para a temperatura de fusão e a entalpia de fusão molar padrão à temperatura média para o 5-hidroxiantranilato de metilo

Ensaio	T _{fus} / K	$\Delta_{cr}^l H_m^{\circ}(T_{fus})$ /kJ·mol ⁻¹
1	430,89	37,56
2	430,33	37,95
3	430,31	36,77
4	430,19	36,58
5	431,24	36,69
6	430,31	36,63
Média	430,6 ± 0,6	37,0 ± 0,5

Tabela 4.31 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o 5-hidroxi-antranilato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_8H_9NO_3 \rightarrow 8 C + 9 H + N + 3 O$	I	9369,30	-453,75
	II	11,35	-463,65
	III	13,49	-472,90
	IV	6,99	-446,48
	Média	$-459,2 \pm 18,3^a$	

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 4 experiências e um fator de cobertura de $k = 3,18$ para 3 graus de liberdade).

Tabela 4.32 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para 4,5-dimetoxiantranilato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total}) / \text{g}$	0,99189	1,40989	1,54507	1,69048	1,63463	1,79041
$m(\text{comp}) / \text{g}$	0,42794	0,63770	0,69633	0,76650	0,73906	0,81378
$m(\text{comp corrigido}) / \text{g}$	0,42762	0,63713	0,69579	0,76598	0,73921	0,81394
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0,00232	0,00263	0,00271	0,00274	0,00282	0,00298
$m(\text{AC}) / \text{g}$	0,04241	0,03409	0,03970	0,03931	0,03922	0,03913
$m(\text{carbono}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
T_i / K	298,15063	298,15107	298,15075	298,15068	298,15505	298,15078
T_f / K	298,95043	299,24471	299,33642	299,43869	299,40150	299,50700
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0,70926	1,01293	1,11098	1,21673	1,17479	1,28807
$\varphi / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	16,57	17,41	17,55	17,84	17,66	17,85
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0	0	0	0,1	0,1	0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	11361,76	16227,15	17798,07	19493,06	18820,94	20635,47
$\Delta U(\text{carbono}) / \text{J}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{AC}) / \text{J}$	971,36	780,83	909,22	900,31	898,26	826,20
$-\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	37,68	42,71	44,01	44,50	45,80	48,40
$-\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	16,21	16,21	27,07	33,06	28,99	34,69
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	0,68	0,90	0,90	1,03	1,03	0,95
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	7,17	10,49	11,55	12,72	12,27	13,55
$-\Delta_c u^\circ(\text{corrigido}) / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	24154,07	24133,10	24152,97	24154,09	24126,71	24131,51
$\% \text{CO}_2$	99,925	99,912	99,922	99,932	100,019	100,020
$\langle -\Delta_c u^\circ \rangle = (24142,1 \pm 5,3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^a$						

^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

Tabela 4.33 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de sublimação de 4,5-dimetoxiantranilato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	399,88	400,02	399,84	399,92	399,98	399,88
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	21,0329	19,2543	21,2313	19,6583	23,9113	24,0701
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	21,0976	19,3295	21,2528	19,7287	23,9576	24,0920
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	5,240	4,497	4,960	4,772	6,953	4,916
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	42,353	45,554	39,094	44,645	37,139	35,224
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	3,542	2,976	3,346	3,213	4,690	3,359
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	3,584	3,022	3,385	3,258	4,727	3,394
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	153,65	150,95	153,30	153,35	152,70	155,09
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	27,800	27,844	27,788	27,813	27,831	27,800
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	125,85	123,11	125,52	125,54	124,87	127,29

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) = 125,4 \pm 1,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^{\text{a}}$$

^a A incerteza associada à entalpia de vaporização molar padrão, a 298,15 K, corresponde à incerteza expandida determinada através da incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com undecano) e o fator de expansão $k = 2,18$ (para um grau de liberdade de 12, calculado através da fórmula Welch-Satterthwaite, para um grau de confiança de 95%)²⁵⁵.

Tabela 4.34 – Resultados obtidos para o método de efusão de knudsen para o 4,5-dimetoxiantranilato de metilo usando diferentes tamanhos de orifícios.

T/K	t/s	Células	m / mg			p / Pa		
			m_{A}	m_{B}	m_{C}	p_{A}	p_{B}	p_{C}
348,23	36057	A2-B5-C8	8,07	9,88	12,38	0,1047	0,1037	0,1034
349,62	36057	A1-B4-C7	9,64	12,03	14,90	0,1253	0,1265	0,1247
351,12	32414	A1-B4-C7	10,44	12,92	15,98	0,1513	0,1514	0,1491
352,72	32414	A2-B5-C8	12,57	15,32	19,11	0,1825	0,1800	0,1787
354,27	33072	A2-B5-C8	15,28	18,93	23,38	0,2180	0,2184	0,2148
355,71	33072	A1-B4-C7	18,25	22,48	27,90	0,2608	0,2599	0,2568
357,13	16260	A1-B4-C7	10,6	13	16,3	0,3088	0,3063	0,3058
360,12	16247	A1-B4-C7	14,88	18,43	22,89	0,4356	0,4634	0,4316
361,72	11426	A2-B5-C8	12,51	15,35	19,07	0,5219	0,5180	0,5124

.../...

Tabela 4.34 (continuação)

T/K	t/s	Células	m /mg			p /Pa		
			m _A	m _B	m _C	p _A	p _B	p _C
363,27	10829	A2-B5-C8	14,18	17,42	21,59	0,6256	0,6216	0,6134
364,65	10829	A1-B4-C7	16,67	20,51	25,53	0,7368	0,7333	0,7267
367,72	16260	A2-B5-C8	34,55	42,70	53,08	1,0213	1,0210	1,0104
369,16	10300	A1-B4-C7	26,39	32,68	40,40	1,2339	1,2360	1,2164

Tabela 4.35 – Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron para o 4,5-dimetoxiantranilato de metilo e valores para a entalpia e entropia de sublimação média calculadas para uma temperatura média de 358,69 K.

Orifícios	a	b	R ²	$\rho(<T>)$ /Pa	$\Delta_{cr}^g H_m^\circ (<T>)$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g S_m^\circ (<T>)$ $\rho(<T>)$ /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
Pequeno	40,9 ± 0,3	15030 ± 93	0,9999	0,704	125,0 ± 0,8	348,5 ± 2,2
Médio	40,9 ± 0,3	15024 ± 108	0,9998	0,716	124,9 ± 0,9	348,2 ± 2,5
Grande	40,9 ± 0,3	15034 ± 123	0,9998	0,697	125,0 ± 1,0	348,5 ± 2,8
Todos	40,9 ± 0,2	15030 ± 73	0,9998	0,367	125,0 ± 0,6	348,5 ± 1,7

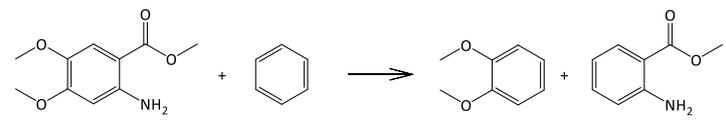
Tabela 4.36 – Entalpia, entropia e energia de Gibbs de sublimação padrão molar e pressão de vapor à temperatura de 298,15 K para o 4,5-dimetoxiantranilato de metilo.

Composto	$\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g S_m^\circ$ /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g G_m^\circ$ /kJ·mol ⁻¹	p /Pa
4,5- dimetoxiantranilato de metilo	127,7 ± 0,6	252,8 ± 1,7	52,3 ± 0,8	6,80 x 10 ⁻⁵

Tabela 4.37 – Valores experimentais obtidos por DSC para a temperatura de fusão e a entalpia de fusão molar padrão à temperatura média para o 4,5-dimetoxiantranilato de metilo.

Ensaio	$T_{\text{fus}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	400,94	35,97
2	400,88	35,31
3	400,93	35,07
4	400,94	36,12
5	400,82	35,88
6	400,94	35,32
Média	$400,9 \pm 0,4$	$35,6 \pm 0,4$

Tabela 4.38 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o 4,5-dimetoxiantranilato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\circ}$, e de formação, $\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\circ}$, em fase gasosa, a $T = 298,15 \text{ K}$.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_4 \rightarrow 10 \text{ C} + 13 \text{ H} + \text{ N} + 4 \text{ O}$	I	12049,87	-579,81
	II	-2,28	-588,02
	Média	$-583,9 \pm 52,2^{\text{a}}$	

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 2 experiências e um fator de cobertura de $k = 12,71$ para 1 grau de liberdade).

4.3 Cinamatos

Nesta subsecção são apresentados os resultados experimentais e computacionais obtidos para os derivados do cinamato.

Tabela 4.39 – Intervalo de tabelas de resultados associados a um determinado composto.

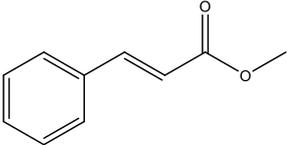
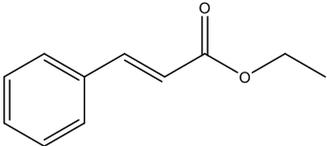
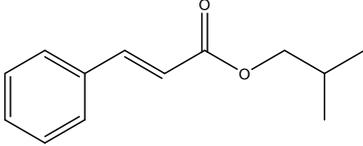
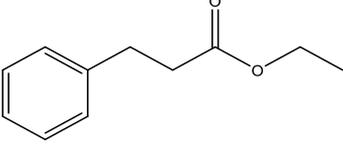
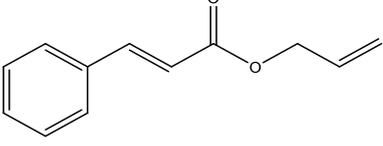
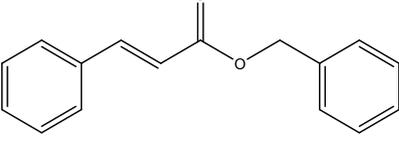
Estrutura molecular (nome do composto)	Tabelas de resultados
 <p data-bbox="288 763 624 797"><i>Trans</i>-cinamato de metilo</p>	4.40 a 4.43
 <p data-bbox="300 987 612 1021"><i>Trans</i>-cinamato de etilo</p>	4.44 a 4.46
 <p data-bbox="312 1211 600 1245">Cinamato de isobutilo</p>	4.47 a 4.49
 <p data-bbox="304 1435 608 1469">Hidrocinamato de etilo</p>	4.50 a 4.52
 <p data-bbox="336 1659 568 1693">Cinamato de alilo</p>	4.53 a 4.55
 <p data-bbox="320 1883 592 1917">Cinamato de benzilo</p>	4.56 a 4.59

Tabela 4.40 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$), a $T = 298,15 \text{ K}$, para *trans*-cinamato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{ total}) / \text{g}$	1,94798	1,60673	1,60343	1,54792	1,60501	1,63179
$m(\text{comp}) / \text{g}$	0,71597	0,59072	0,58987	0,56888	0,59014	0,60007
$m(\text{comp corrigido}) / \text{g}$	0,71653	0,59080	0,58954	0,56913	0,59018	0,59998
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0,00230	0,00221	0,00228	0,00220	0,00218	0,00242
$m(\text{AC}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
$m(\text{carbono}) / \text{g}$	0,00003	0	0	0	0	0,00005
T_i / K	25,00031	25,00098	25,00116	25,00134	25,00073	25,00055
T_f / K	26,46564	26,22970	26,23040	26,18841	26,22894	26,24666
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,39854	1,15343	1,15213	1,11162	1,15283	1,17237
$\varepsilon_f / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	17,61	16,99	17,27	17,21	16,98	17,29
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	22404,91	18477,47	18456,97	17807,94	18467,86	18781,24
$\Delta U(\text{carbono}) / \text{J}$	0,66	0	0	0	0	1,65
$-\Delta U(\text{AC}) / \text{J}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	37,35	35,89	37,03	35,73	35,40	39,30
$-\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	0,17	0,29	0,41	0,57	0,46	0,46
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	1,12	0,62	0,69	0,59	0,67	0,58
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	13,58	10,95	10,94	10,51	10,94	11,15
$-\Delta_c u^\circ(\text{corrigido}) / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	31196,67	31194,49	31224,09	31206,42	31211,24	31220,12
$\% \text{CO}_2$	100,078	100,014	99,945	100,045	100,008	99,985
$\langle -\Delta_c u^\circ \rangle = (31208,8 \pm 4,9) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^a$						

^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

Tabela 4.41 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de sublimação de *trans*-cinamato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	315,2	315,1	315,2	315,2	315,3	315,3
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	18,0449	23,8113	20,1676	22,1000	18,0922	19,5026
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	18,0626	23,8173	20,1924	22,1166	18,1710	19,5480
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	3,853	5,060	5,217	4,779	3,886	3,955
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	27,106	25,228	25,779	25,779	27,490	26,765
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	1,959	2,614	2,663	2,517	2,025	2,029
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	1,986	2,640	2,689	2,543	2,053	2,056
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	88,36	89,43	88,37	91,21	90,56	89,12
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	3,209	3,195	3,216	3,222	3,228	3,242
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	85,15	86,23	85,15	87,99	87,33	85,87

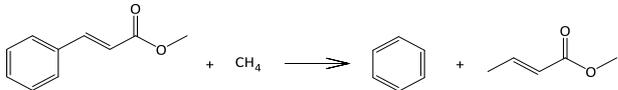
$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) = 86,3 \pm 2,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^{\text{a}}$$

^a A incerteza associada à entalpia de vaporização molar padrão, a 298,15 K, corresponde à incerteza expandida determinada através da incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com undecano) e o fator de expansão $k = 2,15$ (para um grau de liberdade de 14, calculado através da fórmula Welch-Satterthwaite, para um grau de confiança de 95%)²⁵⁵.

Tabela 4.42 – Valores experimentais obtidos por DSC para a temperatura de fusão e a entalpia de fusão molar padrão à temperatura média para o *trans*-cinamato de metilo.

Ensaio	$T_{\text{fus}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	308,20	21,83
2	307,92	21,16
3	308,06	21,17
4	308,09	21,14
5	308,12	20,93
6	308,09	21,63
Média	$308,1 \pm 0,4$	$21,3 \pm 0,3$

Tabela 4.43 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o *trans*-cinamato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_{10}H_{10}O_2 \rightarrow 10 C + 10 H + 2 O$	I	10064,09	-219,05
	II	24,63	-215,53
	III	0,76	-212,56
	IV	30,14	-215,04
	V	6,13	-215,33
		Média	$-215,5 \pm 2,9^a$

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 5 experiências e um fator de cobertura de $k = 2,78$ para 4 graus de liberdade).

Tabela 4.44 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$), a $T = 298,15 \text{ K}$, para *trans*-cinamato de etilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{ total}) / \text{g}$	1,55287	1,60695	1,62828	1,63080	1,65115	1,65463
$m(\text{comp}) / \text{g}$	0,50871	0,52921	0,53518	0,53821	0,54504	0,54241
$m(\text{comp corrigido}) / \text{g}$	0,50809	0,52774	0,53325	0,53754	0,54450	0,54014
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0,00230	0,00215	0,00196	0,00228	0,00221	0,00259
$m(\text{AC}) / \text{g}$	0,06693	0,06708	0,06991	0,06565	0,06639	0,07271
$m(\text{carbono}) / \text{g}$	0	0	0	0	0,00010	0
T_i / K	298,15023	298,15028	298,15384	298,15100	298,15058	298,15078
T_f / K	299,35402	299,39542	299,41384	299,40864	299,37343	299,42731
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,12755	1,16934	1,18505	1,18496	1,19972	1,20319
$\vartheta / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	17,00	17,06	17,08	17,08	17,10	17,11
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	18062,90	18732,42	18984,12	18982,68	19219,16	19274,75
$\Delta U(\text{carbono}) / \text{J}$	0	0	0	0	3,30	0
$-\Delta U(\text{AC}) / \text{J}$	1532,88	1536,31	1601,19	1503,41	1520,55	1665,15
$-\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	37,35	34,92	31,83	37,03	35,89	42,06
$-\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	3,02	3,51	3,19	2,98	3,21	3,19
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	0,60	0,62	0,62	0,61	0,61	0,88
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	10,43	10,84	11,02	11,00	11,15	11,23
$-\Delta_c u^\circ(\text{corrigido}) / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	32432,66	32490,08	32510,50	32421,17	32417,15	32495,50
$\% \text{CO}_2$	99,877	99,721	99,639	99,875	99,900	99,582
$\langle -\Delta_c u^\circ \rangle = (32461,2 \pm 17,1) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^a$						

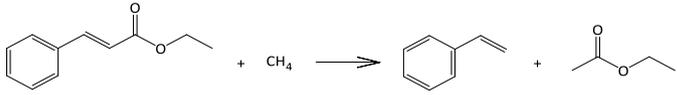
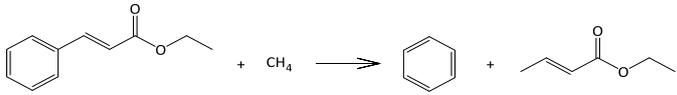
^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

Tabela 4.45 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de *trans*-cinamato de etilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	345,6	345,5	345,5	345,7	345,6	345,6
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	22,0448	22,2406	21,4370	22,5723	22,9547	19,6231
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	22,1206	22,2744	21,5084	22,6511	22,9586	19,6992
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	4,992	5,993	6,632	5,720	7,331	4,454
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	32,199	30,662	32,441	31,970	29,199	33,813
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	2,289	2,706	2,986	2,619	3,329	1,900
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	2,321	2,737	3,018	2,651	3,358	1,934
$\Delta_l^{g, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_m^\circ(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	84,56	83,05	82,77	84,28	83,30	78,97
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_m^\circ(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	4,594	4,590	4,587	4,605	4,593	4,592
$\Delta_l^g H_m^\circ(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	79,97	78,46	78,18	79,68	78,70	74,38
$\Delta_l^g H_m^\circ(298,15\text{K}) = 78,2 \pm 2,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^a						

^a A incerteza associada à entalpia de vaporização molar padrão, a 298,15 K, corresponde à incerteza expandida determinada através da incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com undecano) e o fator de expansão $k = 2,13$ (para um grau de liberdade de 15, calculado através da fórmula Welch-Satterthwaite, para um grau de confiança de 95%)²⁵⁵.

Tabela 4.46 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o *trans*-cinamato de etilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_{11}H_{12}O_2 \rightarrow 10 C + 10 H + 2 O$	I	11249,53	-251,82
	II	24,46	-245,66
	III	13,55	-246,54
	IV	29,83	-249,33
	V	18,95	-247,75
		Média	-248,2 ± 3,0 ^a

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 5 experiências e um fator de cobertura de $k = 2,78$ para 4 graus de liberdade).

Tabela 4.47 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1$ MPa), a $T = 298,15$ K, para cinamato de isobutilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total}) / \text{g}$	1,59913	1,57745	1,57952	1,60664	1,53722	1,60269
$m(\text{comp}) / \text{g}$	0,51839	0,51124	0,51167	0,52007	0,49522	0,52023
$m(\text{comp corrigido}) / \text{g}$	0,51749	0,51013	0,51036	0,51892	0,49518	0,51936
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0,00225	0,00228	0,00215	0,00229	0,00214	0,00229
$m(\text{AC}) / \text{g}$	0,06378	0,06329	0,06400	0,06528	0,06411	0,06301
$m(\text{carbono}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
T_i / K	298,15128	298,14960	298,15032	298,15115	298,15014	298,15120
T_f / K	299,42711	299,41149	299,44622	299,43304	299,38078	299,43362
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,20414	1,18867	1,19085	1,20962	1,15644	1,20811
$\varepsilon_f / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	17,48	17,45	17,45	17,48	17,40	17,48
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	-0,3	0,1	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	19288,90	19043,05	19077,48	19378,21	18526,17	19354,02
$\Delta U(\text{carbono}) / \text{J}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{AC}) / \text{J}$	1460,69	1449,50	1465,72	1494,96	1468,23	1443,10
$-\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	36,54	37,03	34,92	37,19	34,75	37,19
$-\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	1,42	1,61	2,17	1,65	1,52	1,75
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	0,57	0,57	0,56	0,59	0,65	0,68
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	10,20	10,05	10,07	10,26	9,75	10,22
$-\Delta_c u^\circ(\text{corrigido}) / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	34357,40	34391,92	34414,76	34366,55	34353,86	34390,38
$\% \text{CO}_2$	99,825	99,783	99,745	99,780	99,992	99,834
$\langle -\Delta_c u^\circ \rangle = (34379,1 \pm 9,7) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^a$						

^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

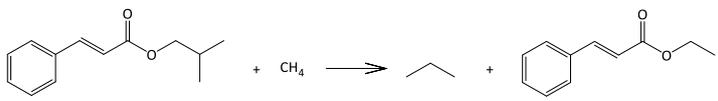
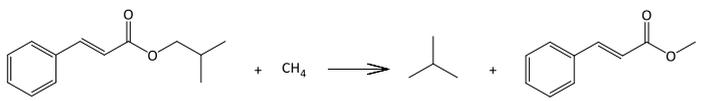
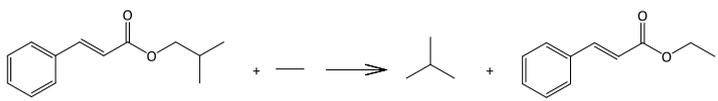
Tabela 4.48 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de cinamato de isobutilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	345,4	345,5	345,6	345,6	345,6	345,5
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	20,4026	21,1602	21,7069	22,2143	22,0944	18,7119
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	20,4528	21,1676	21,7512	22,2735	22,1998	18,7120
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	4,247	6,728	6,669	6,413	5,834	4,060
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	32,404	30,495	31,373	31,532	33,150	31,866
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	1,788	2,875	2,853	2,699	2,459	1,694
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	1,821	2,906	2,884	2,730	2,492	1,725
$\Delta_l^{g, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_m^\circ(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	93,38	94,38	94,51	93,03	93,33	92,87
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_m^\circ(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	12,625	12,647	12,670	12,670	12,670	12,633
$\Delta_l^g H_m^\circ(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	81,05	81,73	81,84	80,36	80,66	80,23

$$\Delta_l^g H_m^\circ(298,15\text{K}) = 81,0 \pm 2,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^a$$

^a A incerteza associada à entalpia de vaporização molar padrão, a 298,15 K, corresponde à incerteza expandida determinada através da incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com undecano) e o fator de expansão $k = 2,37$ (para um grau de liberdade de 7, calculado através da fórmula Welch-Satterthwaite, para um grau de confiança de 95%)²⁵⁵.

Tabela 4.49 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o cinamato de isobutilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15\text{K}$.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2 \rightarrow 13\text{C} + 16\text{H} + 2\text{O}$	I	13604,46	-301,41
	II	18,83	-287,53
	III	23,06	-295,46
	IV	-1,13	-287,67
	Média	$-293,0 \pm 9,3 \text{ }^a$	

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 4 experiências e um fator de cobertura de $k = 3,18$ para 3 graus de liberdade).

Tabela 4.50 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$), a $T = 298,15 \text{ K}$, para hidrocínato de etilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{ total}) / \text{g}$	1,57147	1,62518	1,51530	1,62342	1,56781	1,55831
$m(\text{comp}) / \text{g}$	0,52306	0,54237	0,50207	0,54133	0,52053	0,51760
$m(\text{comp corrigido}) / \text{g}$	0,52246	0,54175	0,50144	0,54114	0,51973	0,51683
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0,00225	0,00229	0,00235	0,00206	0,00217	0,00199
$m(\text{AC}) / \text{g}$	0,06494	0,06549	0,06528	0,06560	0,06663	0,06605
$m(\text{carbono}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
T_i / K	298,15054	298,15084	298,15074	298,15111	298,15143	298,15082
T_f / K	299,39928	299,43857	299,35893	299,43693	299,40055	299,43937
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,17558	1,21662	1,13312	1,21439	1,17311	1,16522
$\vartheta / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	17,49	17,56	17,43	17,55	17,49	17,48
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	18832,90	19490,45	18152,61	19454,71	18793,32	18666,92
$\Delta U(\text{carbono}) / \text{J}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{AC}) / \text{J}$	1487,19	1499,76	1494,96	1502,27	1526,03	1512,78
$-\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	36,54	37,19	38,16	33,45	35,24	32,32
$-\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	2,27	1,81	1,75	2,87	2,86	1,41
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	0,66	0,75	0,73	0,72	0,65	0,59
$\Delta U_2 / \text{J}$	10,07	10,45	9,68	10,43	10,05	9,99
$-\Delta_c u^\circ(\text{corrigido}) / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	33105,33	33115,96	33119,57	33087,28	33129,78	33105,46
$\% \text{CO}_2$	99,885	99,886	99,874	99,966	99,847	99,850
$\langle -\Delta_c u^\circ \rangle = (33110,6 \pm 6,0) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^a$						

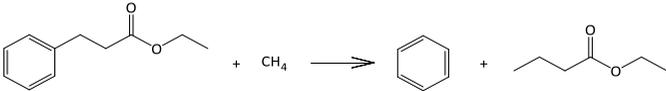
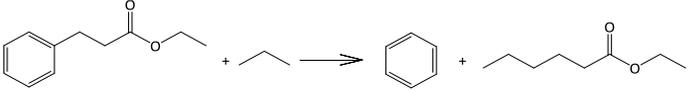
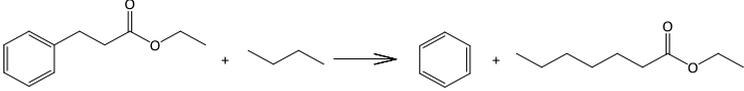
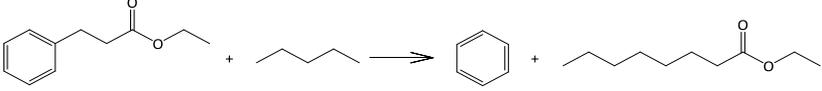
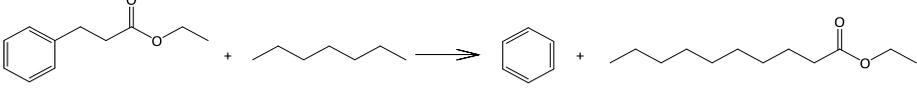
^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

Tabela 4.51 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de hidrocínato de etilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	376,1	376,1	376,0	376,1	376,3	376,1
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	18,6136	18,6892	20,1128	20,6450	20,7484	20,5778
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	18,6827	18,7638	20,1248	20,6987	20,7528	20,5816
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	5,869	4,125	5,710	5,569	6,020	5,358
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	41,305	41,523	36,517	38,244	35,458	35,586
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	2,696	1,925	2,661	2,591	2,829	2,534
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	2,738	1,966	2,698	2,630	2,864	2,570
$\Delta_l^{g, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_m^\circ(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	85,08	86,96	86,17	86,13	86,78	87,49
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_m^\circ(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	18,553	18,553	18,514	18,553	18,595	18,553
$\Delta_l^g H_m^\circ(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	66,53	68,41	67,66	67,58	68,19	68,94
$\Delta_l^g H_m^\circ(298,15\text{K}) = 67,9 \pm 1,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^a						

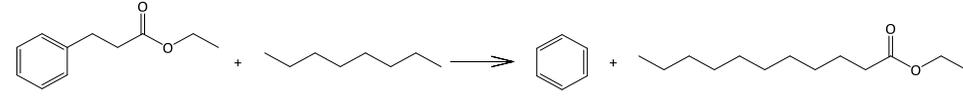
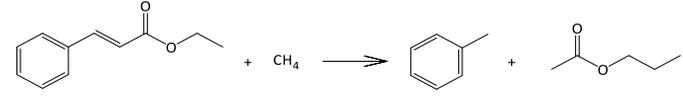
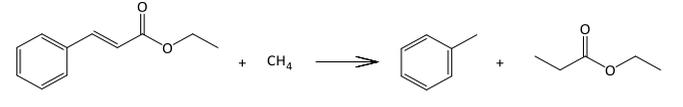
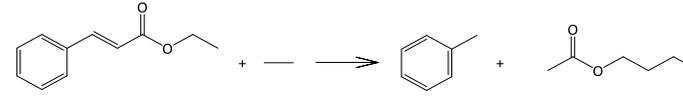
^a A incerteza associada à entalpia de vaporização molar padrão, a 298,15 K, corresponde à incerteza expandida determinada através da incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com undecano) e o fator de expansão $k = 2,31$ (para um grau de liberdade de 8, calculado através da fórmula Welch-Satterthwaite, para um grau de confiança de 95%)²⁵⁵.

Tabela 4.52 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o hidroxicinamato de etilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_{11}H_{14}O_2 \rightarrow 11 C + 14 H + 2 O$	I	11791,07	-357,36
	II	25,27	-353,27
	III	13,34	-352,84
	IV	12,75	-353,45
	V	12,78	-352,48
	VI	12,47	-352,97
	VII	12,37	-352,87
	VIII	12,25	-354,05

.../...

Tabelas 4.52 (continuação)

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
	IX	12,38	-355,28
	X	15,42	-355,31
	XI	13,67	-352,17
	XII	3,86	-354,86
		Média	-353,9 ± 1,0 ^a

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 12 experiências e um fator de cobertura de k = 2,20 para 11 graus de liberdade)

Tabela 4.53 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$), a $T = 298,15 \text{ K}$, para cinamato de alilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{ total}) / \text{g}$	1,70938	1,59245	1,58603	1,63132	1,66769	1,50317
$m(\text{comp}) / \text{g}$	0,55441	0,51418	0,51227	0,53033	0,54536	0,48304
$m(\text{comp corrigido}) / \text{g}$	0,55455	0,51386	0,51163	0,52897	0,54361	0,48223
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0,00227	0,00220	0,00222	0,00219	0,00226	0,00220
$m(\text{AC}) / \text{g}$	0,06539	0,06423	0,06415	0,06270	0,6060	0,06400
$m(\text{carbono}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
T_i / K	298,15048	298,15088	298,15104	298,15093	298,15059	298,15140
T_f / K	299,46116	299,37976	299,37508	299,40700	299,43263	299,31538
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,23992	1,15507	1,14938	1,18308	1,21024	1,08788
$\vartheta / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	17,34	17,23	17,22	17,27	17,31	17,14
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	19863,44	18504,02	18412,86	18952,79	19387,93	17427,55
$\Delta U(\text{carbono}) / \text{J}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{AC}) / \text{J}$	1497,47	1470,97	1469,15	1436,02	1387,82	1465,72
$-\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	36,86	35,73	36,05	35,57	36,70	35,73
$-\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	2,27	1,44	1,50	1,41	1,34	1,72
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	0,58	0,73	0,67	0,67	0,64	0,68
$\Delta U_2 / \text{J}$	11,73	10,86	10,82	11,17	11,44	10,21
$-\Delta_c u^\circ (\text{corrigido}) / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	33025,79	33052,26	33021,29	33022,62	33020,09	32999,87
$\% \text{CO}_2$	100,026	99,938	99,876	99,743	99,679	99,833
$\langle -\Delta_c u^\circ \rangle = (33023,7 \pm 6,9) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^a$						

^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

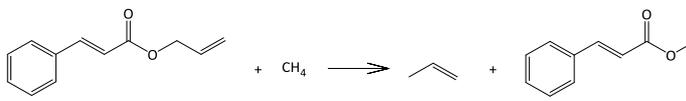
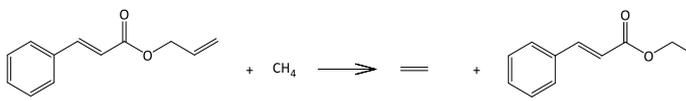
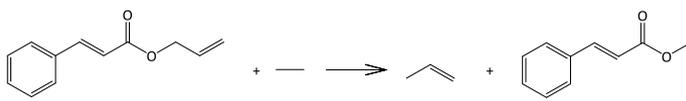
Tabela 4.54 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de vaporização de cinamato de alilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	365,7	365,7	365,8	365,6	365,7	365,7
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	18,1382	19,4164	19,2128	18,4634	19,7461	20,2645
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	18,1868	19,4880	19,2417	18,5528	19,8403	20,3024
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	4,707	5,246	5,216	4,756	5,303	6,672
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	38,380	38,262	36,447	39,949	39,020	35,861
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	2,217	2,418	2,397	2,186	2,378	3,048
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	2,255	2,456	2,433	2,226	2,417	3,084
$\Delta_l^{g, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_m^\circ (\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	94,65	92,50	92,16	92,47	90,05	91,31
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_m^\circ (\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	16,191	16,191	16,214	16,154	16,188	16,191
$\Delta_l^g H_m^\circ (298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	78,46	76,31	75,94	76,31	73,86	75,12

$$\Delta_l^g H_m^\circ (298,15\text{K}) = 76,0 \pm 1,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ }^a$$

^a A incerteza associada à entalpia de vaporização molar padrão, a 298,15 K, corresponde à incerteza expandida determinada através da incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com undecano) e o fator de expansão $k = 2,16$ (para um grau de liberdade de 13, calculado através da fórmula Welch-Satterthwaite, para um grau de confiança de 95%)²⁵⁵.

Tabela 4.55 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o cinamato de alilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15\text{K}$.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ (\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ (\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2 \rightarrow 12\text{C} + 12\text{H} + 2\text{O}$	I	11856,92	-142,54
	II	14,79	-132,99
	III	12,74	-124,24
	IV	-9,40	-125,20
	Média	-131,2 ± 13,5 ^a	

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 4 experiências e um fator de cobertura de $k = 3,18$ para 3 graus de liberdade).

Tabela 4.56 – Resultados de combustão e energia de combustão mássica padrão de combustão ($p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$), a $T = 298,15 \text{ K}$, para cinamato de benzilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{ total}) / \text{g}$	1,67779	1,84401	1,66558	1,52487	1,79629	1,57349
$m(\text{comp}) / \text{g}$	0,56682	0,62294	0,56256	0,51484	0,60642	0,53071
$m(\text{comp corrigido}) / \text{g}$	0,56644	0,62296	0,56243	0,51469	0,60655	0,53118
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0,00240	0,00228	0,00218	0,00240	0,00238	0,00234
$m(\text{AC}) / \text{g}$	0	0	0	0	0	0
$m(\text{carbono}) / \text{g}$	0	0,00017	0	0	0	0
T_i / K	25,00107	25,00137	25,00125	25,00104	25,00125	25,00133
T_f / K	26,27535	26,38921	26,26671	26,16977	26,35560	26,20413
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,20132	1,32020	1,19291	1,09175	1,28517	1,12652
$\varepsilon_f / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	17,16	17,31	17,15	17,02	17,26	17,06
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0	0,2	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	19244,86	21150,59	19110,12	17489,42	20588,25	18046,47
$\Delta U(\text{carbono}) / \text{J}$	0	5,61	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{AC}) / \text{J}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	38,98	37,03	35,40	38,98	38,65	38,00
$-\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	0,32	0,50	0	0,36	0,35	0,39
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	0,82	0,53	0,58	0,56	0,52	1,18
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	11,36	12,62	11,26	10,21	12,24	10,56
$-\Delta_c u^\circ (\text{corrigido}) / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	33884,10	33879,15	33893,83	33883,00	33857,81	33880,04
$\% \text{CO}_2$	99,934	100,004	99,976	99,971	100,021	100,087
$\langle -\Delta_c u^\circ \rangle = (33879,7 \pm 4,9) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^a$						

^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

Tabela 4.57 – Resultados de microcalorimetria Calvet para processo de sublimação de cinamato de benzilo.

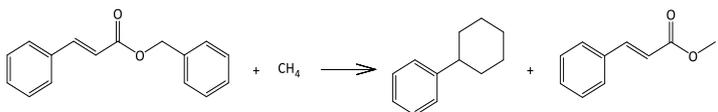
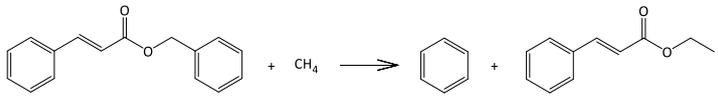
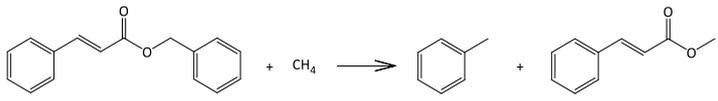
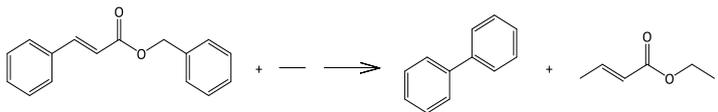
Experiência	1	2	3	4	5	6	7
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	389,97	390,05	390,09	389,98	389,99	390,03	389,99
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	18,3906	20,0052	20,7510	20,1802	19,8096	20,1690	20,5825
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	18,3932	20,0568	20,7711	20,1914	19,8603	20,1756	20,6706
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	3,403	4,591	4,308	3,687	4,246	4,496	5,319
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	39,847	40,905	38,034	38,169	41,079	37,906	42,443
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	1,896	2,541	2,452	2,065	2,360	2,545	2,949
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	1,936	2,582	2,490	2,103	2,401	2,583	2,991
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_m^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	143,72	142,10	144,16	143,05	142,87	145,11	142,11
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_m^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	26,492	26,519	26,496	26,496	26,499	26,512	26,499
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_m^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	117,23	115,58	117,67	116,55	116,37	118,64	115,61
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_m^{\circ}(298,15\text{K}) = 116,8 \pm 2,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$							

^a A incerteza associada à entalpia de vaporização molar padrão, a 298,15 K, corresponde à incerteza expandida determinada através da incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com undecano) e o fator de expansão $k = 2,18$ (para um grau de liberdade de 12, calculado através da fórmula Welch-Satterthwaite, para um grau de confiança de 95%)²⁵⁵.

Tabela 4.58 – Valores experimentais obtidos por DSC para a temperatura de fusão e a entalpia de fusão molar padrão à temperatura média para o cinamato de benzilo.

Ensaio	$T_{\text{fus}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	308,87	21,35
2	308,98	21,12
3	309,20	21,34
4	309,00	21,40
5	308,87	21,35
6	308,87	21,37
Média	$308,9 \pm 0,4$	$21,3 \pm 0,2$

Tabela 4.59 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o cinamato de benzilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_{\text{m}}^{\circ}$, e de formação, $\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}$, em fase gasosa, a $T = 298,15 \text{ K}$.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2 \rightarrow 16 \text{ C} + 14 \text{ H} + 2 \text{ O}$	I	15135,22	-117,38
	II	-4,98	-100,15
	III	17,22	-97,85
	IV	29,95	-116,87
	V	-6,60	-102,82
	Média	$-107,0 \pm 11,7^{\text{a}}$	

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 5 experiências e um fator de cobertura de $k = 2,78$ para 4 graus de liberdade).

Nas tabelas 4.60 e 4.61, são apresentados os valores convertidos a partir da energia mássica de combustão, $\Delta_c U^0$, que permitiram calcular a entalpia de formação em fase gasosa para a fase condensada, $\Delta_f H_m^\circ$ (cr,l).

Tabela 4.60 – Energias e entalpias molares de combustão padrão, e entalpias molares de formação padrão, no estado condensado, dos derivados do antranilato, a 298,15 K.

Composto	$\Delta_c U_m^\circ$ (cr,l) ^a / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_c H_m^\circ$ (cr,l) ^a / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (cr,l) ^b / kJ·mol ⁻¹
Antranilato de metilo (l)	-4077,7 ± 2,1	-4079,5 ± 2,1	-354,8 ± 2,4
Antranilato de etilo (l)	-4721,5 ± 3,3	-4724,6 ± 3,3	-389,1 ± 3,5
Antranilato de benzilo (cr)	-7067,9 ± 3,4	-7072,2 ± 3,4	-294,8 ± 3,9
Antranilato de butilo (l)	-6024,2 ± 3,9	-6029,7 ± 3,9	-442,6 ± 4,2
3-metilantranilato de metilo (l)	-4719,5 ± 4,5	-4722,6 ± 4,5	-391,1 ± 4,7
5-metilantranilato de metilo (cr)	-4700,9 ± 2,7	-4704,0 ± 2,7	-409,7 ± 3,0
5-hidroxiantranilato de metilo (cr)	-3857,7 ± 3,5	-3858,3 ± 3,5	-576,0 ± 3,7
4,5-dimetoxiantranilato de metilo (cr)	-5099,2 ± 3,0	-5101,1 ± 3,0	-691,9 ± 3,3

^a As incertezas correspondem à incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com ácido benzoico e o auxiliar de combustão (se aplicável) e o fator de expansão k=2, para um grau de confiança de 95%).

^b As incertezas correspondem à incerteza combinada (que inclui a contribuição das espécies envolvidas nas reações de combustão e o fator de expansão k=2, para um grau de confiança de 95%).

Tabela 4.61 – Energias e entalpias molares de combustão padrão, e entalpias molares de formação padrão, no estado condensado, dos derivados do cinamato, a 298,15 K.

Composto	$\Delta_c U_m^\circ$ (cr,l) ^a / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_c H_m^\circ$ (cr,l) ^a / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (cr,l) ^b / kJ·mol ⁻¹
<i>Trans</i> -cinamato de metilo (cr)	-5061,7 ± 2,5	-5065,4 ± 2,5	-298,9 ± 2,8
Hidrocinamato de etilo (l)	-5901,3 ± 3,1	-5907,5 ± 3,1	-421,9 ± 3,5
<i>Trans</i> -cinamato de etilo (l)	-5720,1 ± 6,4	-5725,1 ± 6,4	-318,5 ± 6,6
Cinamato de alilo (l)	-6215,9 ± 3,5	-6222,1 ± 3,5	-215,0 ± 3,9
Cinamato de isobutilo (l)	-7022,6 ± 4,8	-7030,0 ± 4,8	-372,3 ± 5,1
Cinamato de benzilo (cr)	-8073,0 ± 3,9	-8079,2 ± 3,9	-217,8 ± 4,5

^a As incertezas correspondem à incerteza combinada (que inclui a contribuição da calibração com ácido benzoico e o auxiliar de combustão (se aplicável) e o fator de expansão k=2, para um grau de confiança de 95%).

^b As incertezas correspondem à incerteza combinada (que inclui a contribuição das espécies envolvidas nas reações de combustão e o fator de expansão k=2, para um grau de confiança de 95%).

Nas tabelas 4.62 e 4.63 são apresentados os resultados experimentais e computacionais finais para todos os compostos estudados. Adicionalmente, também são apresentadas as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, a $T = 298,15$ K, determinadas a partir das respetivas entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, e das entalpias molares de transição de fase, obtidas experimentalmente, de acordo com a expressão (4.21), como também os valores estimados computacionalmente.

$$\Delta_f H_m^\circ(g) = \Delta_f H_m^\circ(cr,l) + \Delta_{cr,l}^g H_m^\circ \quad (4.21)$$

Tabela 4.62 – Compilação de resultados de entalpias molares formação padrão, em fase condensada e gasosa, e de entalpias de transição de fase de formação padrão, para os derivados do antranilato, a 298,15 K.

Composto	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\Delta_f H_m^\circ(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
		MC	MEK	experimental	computacional
Antranilato de metilo (l)	$-354,8 \pm 2,4$	$70,7 \pm 1,8$	–	$-284,1 \pm 3,0$	$-283,2 \pm 2,9$
Antranilato de etilo (l)	$-389,1 \pm 3,5$	$74,3 \pm 2,0$	–	$-314,8 \pm 4,0$	$-319,5 \pm 0,9$
Antranilato de benzilo (cr)	$-294,8 \pm 3,9$	$121,4 \pm 1,7$	–	$-173,4 \pm 4,3$	$-180,3 \pm 7,1$
Antranilato de butilo (l)	$-442,6 \pm 4,2$	$78,2 \pm 2,0$	–	$-364,4 \pm 4,7$	$-360,3 \pm 6,5$
3-metilantranilato de metilo (l)	$-391,1 \pm 4,7$	$70,9 \pm 2,4$	–	$-320,2 \pm 5,3$	$-322,6 \pm 6,6$
5-metilantranilato de metilo (cr)	$-409,7 \pm 3,0$	$90,0 \pm 2,2$	$93,2 \pm 0,7$	$-318,1 \pm 3,4$	$-314,4 \pm 6,7$
5-hidroxiantranilato de metilo (cr)	$-576,0 \pm 3,7$	$120,6 \pm 2,0$	$126,8 \pm 1,2$	$-452,3 \pm 4,0$	$-459,2 \pm 18,3$
4,5-dimetoxiantranilato de metilo (cr)	$-691,9 \pm 3,3$	$125,4 \pm 1,9$	$127,7 \pm 0,6$	$-565,4 \pm 3,6$	$-583,9 \pm 52,2$

Tabela 4.63 – Compilação de resultados de entalpias molares formação padrão, em fase condensada e gasosa, e de entalpias de transição de fase de formação padrão, para os derivados do cinamato, a 298,15 K.

Composto	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l})$	$\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
	/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	experimental	computacional
<i>Trans</i> -cinamato de metilo (cr)	$-298,9 \pm 2,8$	$86,3 \pm 2,1$	$-212,6 \pm 3,5$	$-215,5 \pm 2,9$
hidrocinamato de etilo (l)	$-421,9 \pm 3,5$	$67,9 \pm 1,8$	$-354,0 \pm 4,0$	$-353,6 \pm 1,0$
<i>Trans</i> -cinamato de etilo (l)	$-318,5 \pm 6,6$	$78,2 \pm 2,7$	$-240,3 \pm 7,1$	$-248,2 \pm 3,0$
Cinamato de alilo (l)	$-215,0 \pm 3,9$	$76,0 \pm 1,5$	$-139,0 \pm 4,1$	$-131,2 \pm 13,5$
Cinamato de isobutilo (l)	$-372,3 \pm 5,1$	$81,0 \pm 2,1$	$-291,3 \pm 5,5$	$-293,0 \pm 9,3$
Cinamato de benzilo (cr)	$-217,8 \pm 4,5$	$116,8 \pm 2,5$	$-101,0 \pm 5,1$	$-107,0 \pm 11,7$

5 Discussão de resultados

Nesta secção serão discutidos os resultados obtidos neste trabalho e apresentados no capítulo 4.

Procede-se à comparação dos valores das entalpias de sublimação, a 298,15 K, obtidas por microcalorimetria Calvet e pelo método de efusão de Knudsen. De seguida, as entalpias de vaporização obtidas, e as calculadas considerando as entalpias de sublimação e as entalpias de fusão, a 298,15 K, serão analisadas. Complementarmente, é feita uma análise às entalpias de formação padrão, em fase gasosa, atendendo à estrutura molecular dos compostos estudados. Os resultados desta propriedade obtidos por via experimental também são comparados com os obtidos pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP. A partir deste método teórico são ainda sugeridas entalpias de formação, em fase gasosa, de alguns derivados das classes de compostos estudadas. Por fim, de modo a interpretar a estabilidade termodinâmica dos compostos foram avaliadas as energias de Gibbs de formação padrão.

5.1 Entalpias de sublimação

Alguns dos compostos cristalinos estudados tiveram a entalpia de sublimação medida através de dois métodos distintos, a microcalorimetria Calvet e o método de efusão de Knudsen, como foram os casos de 5-metilantranilato de metilo, 5-hidroxiantranilato de metilo, e 4,5-dimetoxiantranilato de metilo, cujos resultados são apresentados na tabela 5.1. Os compostos cristalinos que não foram estudados através do método de efusão de Knudsen, apresentam temperaturas de fusão baixas, o que não permitiu as respetivas avaliações de pressões de vapor, uma vez que o intervalo de temperaturas para estudo seria bastante reduzido.

De notar que, para os compostos estudados, a diferença verificada entre os resultados obtidos usando os dois métodos foi inferior a 5%.

Tabela 5.1 – Comparação entre os resultados obtidos para a entalpia de vaporização obtidos através de microcalorimetria Calvet (MC) e método de efusão de Knudsen (MEK).

Composto	$\Delta_{cr}^g H_m^o / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	MC	MEK
5-metilantranilato de metilo	90,0 ± 2,2	93,2 ± 0,7
5-hidroxiantranilato de metilo	120,6 ± 2,0	126,8 ± 1,2
4,5-dimetoxiantranilato de metilo	125,4 ± 1,9	127,7 ± 0,6

5.2 Entalpias de vaporização

No capítulo 1, apresentam-se resultados de algumas propriedades termodinâmicas de compostos relacionados com este estudo, já descritos na literatura. Entre os estudos descritos salienta-se a entalpia de vaporização do antranilato de metilo medida pelo método estático por Almeida e Monte¹⁰³, a entalpia de vaporização para o antranilato de etilo por Ledo et al.¹³⁷, por microcalorimetria Calvet, e a entalpia de vaporização para o *trans*-cinamato de etilo por cromatografia gasosa, por Kozlovskiy et al.¹¹⁹.

Através da comparação dos resultados das entalpias de vaporização disponíveis na literatura para o antranilato de metilo, $67,7 \pm 0,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹⁰³, e para o antranilato de etilo, $71,0 \pm 1,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹³⁷, com os obtidos neste trabalho, $70,7 \pm 1,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $74,3 \pm 2,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, verifica-se uma boa concordância. Contudo, considerando o valor obtido por Kozlovskiy et al.¹¹⁹, para o *trans*-cinamato de etilo, $70,4 \pm 1,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, observa-se uma diferença de $-7,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para a entalpia de vaporização, relativamente ao valor determinado neste trabalho, $78,2 \pm 2,7$. Se considerarmos o valor da entalpia de vaporização obtido por Kozlovskiy et al.¹¹⁹, ao invés do obtido neste trabalho, a diferença afeta a entalpia de formação em fase gasosa experimental calculada neste estudo ($-248,1 \pm 6,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), o que coincide com o valor estimado computacionalmente. Esta observação pode dever-se a alguma não conformidade em relação à constante de calibração obtida na determinação da entalpia de vaporização do *trans*-cinamato de etilo.

Através dos valores das entalpias de sublimação e as entalpias de fusão obtidas é possível calcular as entalpias de vaporização, a 298,15 K, através da equação (5.1). As entalpias de vaporização calculadas são apresentadas na tabela 5.2.

$$\Delta_f^g H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^g H_m^\circ(298,15 \text{ K}) - \Delta_{\text{cr}}^l H_m^\circ(298,15 \text{ K}) \quad (5.1)$$

Todavia, como indica a fórmula, é necessário corrigir o valor da entalpia de fusão, à temperatura de fusão, $\Delta_{\text{cr}}^l H_m^\circ(T_{\text{fus}})$, para temperatura de referência, $\Delta_{\text{cr}}^l H_m^\circ(298,15 \text{ K})$. Esta conversão é feita através da equação (5.2).

$$\Delta_{\text{cr}}^l H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^l H_m^\circ(T_{\text{fus}}) - \Delta_{\text{cr}}^l C_{p,m}^\circ(T_{\text{fus}} - 298,15 \text{ K}) \quad (5.2)$$

em que $\Delta_{\text{cr}}^l C_{p,m}^\circ$ corresponde à diferença entre as capacidades caloríficas da substância na fase cristalina e líquida. Esta propriedade é calculada através da expressão (5.3), que é uma combinação da fórmula (2.103), com (5.4).

$$\Delta_{\text{cr}}^l C_{p,m}^\circ = 13,4 + 0,174 \cdot C_{p,m}^\circ(\text{g}) \quad (5.3)$$

$$\Delta_f^g C_{p,m}^\circ = - [14,3 + 0,35 \cdot C_{p,m}^\circ(\text{g})] \quad (5.4)$$

As capacidades caloríficas, em fase gasosa, a 298,15 K, $C_{p,m}^\circ(\text{g})$, de cada composto foram estimadas através de cálculos computacionais B3LYP/6-31G(d). Os resultados desta propriedade para os diferentes compostos podem ser consultados nas tabelas A.14 e A.15 disponibilizadas no apêndice A.3.

Tabela 5.2 – Resultados obtidos para a entalpia de fusão à temperatura de fusão, $\Delta_{cr}^l H_m^\circ(T_{fus})$, e a 298,15 K, $\Delta_{cr}^l H_m^\circ(298,15\text{ K})$, e a entalpia de vaporização a 298,15 K, $\Delta_1^g H_m^\circ$, através da aplicação da equação (5.1).

Composto	$\Delta_{cr}^g H_m^\circ /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^l H_m^\circ(T_{fus})$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^l H_m^\circ(298,15\text{ K})$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_1^g H_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹
Antranilato de benzilo	121,4 ± 1,7	28,9 ± 0,4	25,9 ± 0,4	94,5 ± 1,7
5-metilantranilato de metilo	91,6 ± 2,3 *	22,0 ± 0,3	20,2 ± 0,3	71,4 ± 2,3
5-hidroxiantranilato de metilo	123,4 ± 2,3 *	37,0 ± 0,5	29,8 ± 0,5	93,6 ± 2,4
4,5-dimetoxiantranilato de metilo	126,6 ± 2,0 *	35,6 ± 0,4	29,7 ± 0,4	96,9 ± 2,0
<i>Trans</i> -cinamato de metilo	86,3 ± 2,1	21,3 ± 0,3	20,9 ± 0,3	65,4 ± 2,1
Cinamato de benzilo	116,8 ± 2,5	21,3 ± 0,2	20,7 ± 0,2	96,1 ± 2,6

* média dos valores para entalpias de sublimação obtidos com recurso a duas técnicas.

A incerteza associada a $\Delta_1^g H_m^\circ$ corresponde à raiz quadrada da soma dos quadrados das incertezas da entalpia de sublimação e a entalpia de fusão.

De modo a permitir uma análise mais extensa das entalpias de vaporização obtidas, são apresentados, nas tabelas 5.3 e 5.4, todos os resultados obtidos para a entalpia de vaporização a 298,15 K, para os derivados do antranilato e do cinamato, respetivamente.

Tabela 5.3 – Compilação de resultados obtidos e para a entalpia de vaporização, a 298,15 K, de derivados do antranilato.

Composto	$\Delta_1^g H_m^\circ /$ kJ·mol ⁻¹
Antranilato de metilo	70,7 ± 1,8
Antranilato de etilo	74,3 ± 2,0
Antranilato de benzilo	94,5 ± 1,7 *
Antranilato de butilo	78,2 ± 2,0
3-metilantranilato de metilo	70,9 ± 2,4
5-metilantranilato de metilo	71,4 ± 2,3 *
5-hidroxiantranilato de metilo	93,6 ± 2,4 *
4,5-dimetoxiantranilato de metilo	96,9 ± 2,0 *

* estes valores foram obtidos através da aplicação da equação 5.2.

Tabela 5.4 – Compilação de resultados obtidos para a entalpia de vaporização, a 298,15 K, de derivados do cinamato.

Composto	$\Delta_v H_m^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>Trans</i> -cinamato de metilo	65,4 ± 2,1 *
Hidrocinaamato de etilo	67,9 ± 1,8
<i>Trans</i> -cinamato de etilo	78,2 ± 2,7
Cinamato de alilo	76,0 ± 1,5
Cinamato de isobutilo	81,0 ± 2,1
Cinamato de benzilo	96,1 ± 2,6 *

* estes valores foram obtidos através da aplicação da equação 5.2.

Através destes resultados, evidencia-se o aumento do valor de entalpia de vaporização associada ao aumento no tamanho da molécula. Este comportamento é confirmado através do desenvolvimento de gráficos que permitem analisar a correlação das entalpias de vaporização com o aumento do número de carbonos, n , presentes no fragmento alquílico do substituinte de éster. Desta forma, a figura 5.1 disponibiliza a representação gráfica para os derivados do antranilato, (antranilato de metilo, antranilato de etilo e antranilato de butilo), e a figura 5.2 para os derivados do cinamato (*trans*-cinamato de metilo, *trans*-cinamato de etilo e cinamato de isobutilo, nos quais os grupos metilo, etilo, propilo e butilo presentes no fragmento alquílico do substituinte de éster são representados como $n=1$, $n=2$, $n=3$ e $n=4$, respetivamente).

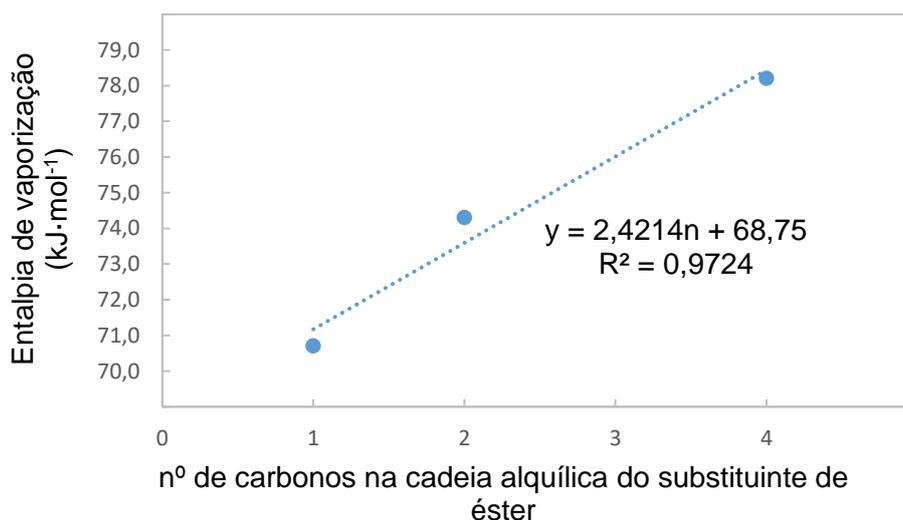


Figura 5.1 – Gráfico da entalpia de vaporização em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster, n , nos derivados do antranilato.

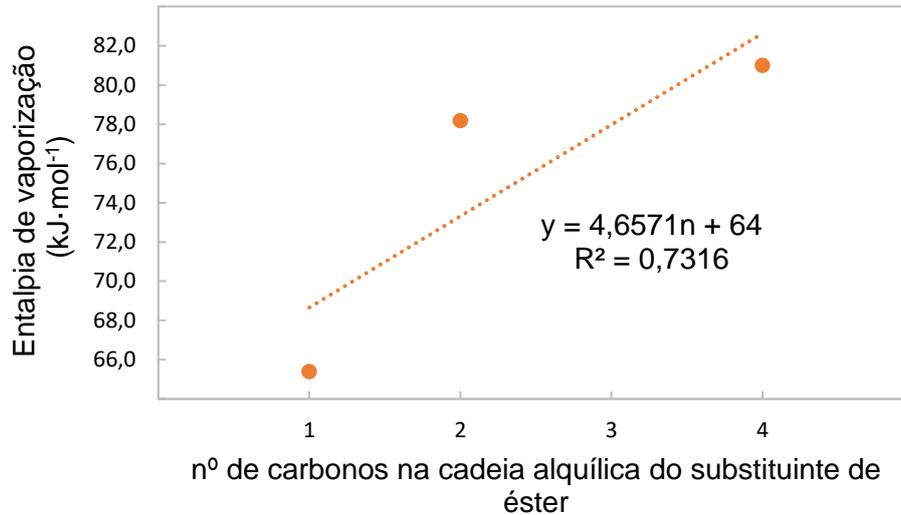


Figura 5.2 – Gráfico da entalpia de vaporização em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster, n, nos derivados do cinamato.

A partir destes gráficos verifica-se que para os derivados do antranilato existe uma boa correlação entre a entalpia de vaporização e o número de carbonos presente na cadeia alquílica do substituinte de éster. Contudo, o mesmo não se pode dizer para os derivados do cinamato. Todavia, se ao invés de usarmos o valor experimental obtido neste trabalho para *trans*-cinamato de etilo, $78,2 \pm 2,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, recorrermos ao obtido por Kozlovskiy et al.¹¹⁹, $70,4 \pm 1,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, obtém-se uma excelente correlação, como demonstrado pela figura 5.3, o que salienta desconfiança no valor obtido.

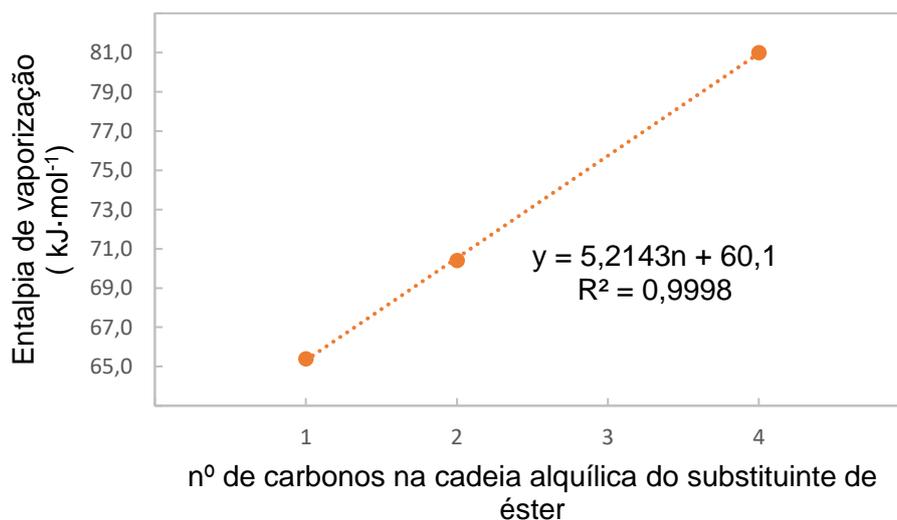


Figura 5.3 – Gráfico da entalpia de vaporização em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster, n, nos derivados do cinamato.

Estas correlações também se verificam em compostos lineares estruturalmente similares aos derivados do antranilatos e cinamatos, como a classe de acetatos e crotonatos, nas figuras 5.4 e 5.5, respetivamente.

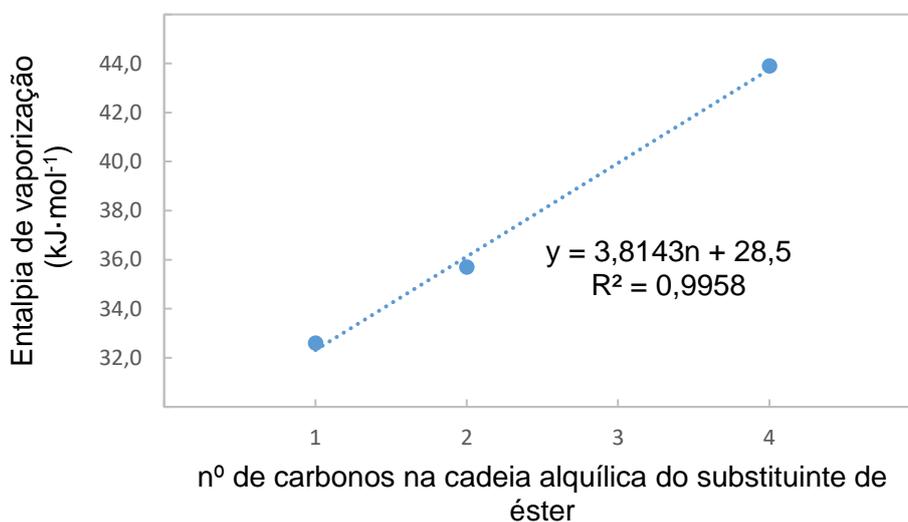


Figura 5.4 – Gráfico da entalpia de vaporização em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster, n, nos derivados do acetato.

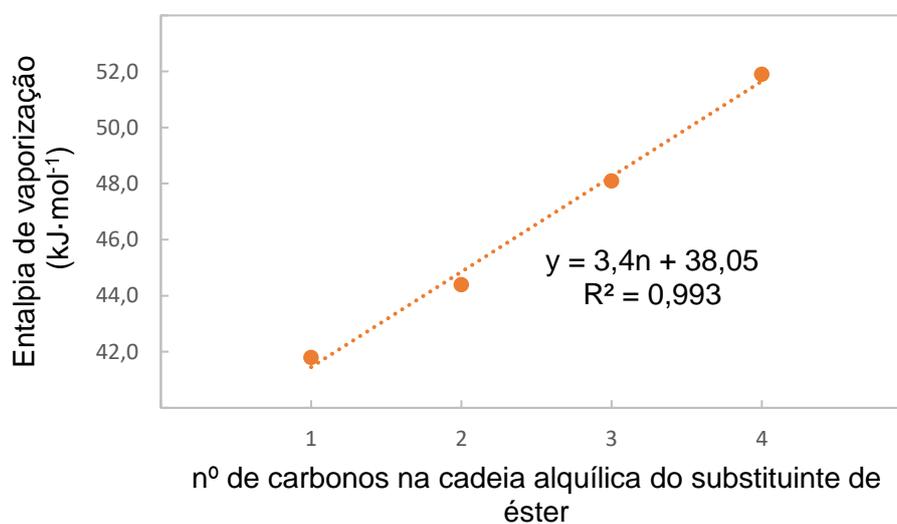


Figura 5.5 – Gráfico da entalpia de vaporização em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster, n, nos derivados do crotonato.

5.3 Previsão de entalpias de vaporização

A previsão e/ou estimativa das entalpias de vaporização para diversos compostos orgânicos podem ser avaliadas recorrendo a duas formas distintas: através das expressões determinadas através de gráficos como os usados anteriormente, ao substituir n pelo número de carbonos da cadeia alquílica presente no grupo éster do composto pretendido, ou através de esquemas aditivos da contribuição de grupos.

A partir da primeira alternativa foi possível avaliar as entalpias de vaporização do antranilato de propilo e do *trans*-cinamato de propilo a partir das expressões obtidas dos gráficos representados nas figuras 5.1 e 5.3, resultando em valores $76,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $75,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respetivamente.

Vários grupos de investigação utilizam esquemas aditivos da contribuição de grupos de modo a calcular parâmetros de vaporização. Solomonov et al.²⁵⁶ propõem uma abordagem que permite a previsão de entalpias de vaporização de compostos aromáticos e seus derivados, através da contribuição dos fragmentos aromáticos e alifáticos. Contudo, o somatório das entalpias de vaporização dos fragmentos pode necessitar da aplicação de algumas correções, de modo a considerar alguns efeitos, como a existência de possíveis interações de hidrogénio intermoleculares de um composto, ou se este possuir ligações π . Este somatório corresponde à fórmula (5.5), em que no composto em questão, ArX, Ar representa o grupo arilo, e HX a cadeia alifática. Este princípio é aplicado neste trabalho com o objetivo prever/estimar as entalpias de vaporização de alguns compostos.

$$\Delta_l^{\circ}H_m^{\circ}(\text{ArX}) = \Delta_l^{\circ}H_m^{\circ}(\text{Ar}) + \Delta_l^{\circ}H_m^{\circ}(\text{HX}) \quad (5.5)$$

A partir dos resultados obtidos entre diversos alquilbenzenos e alcanos publicados no trabalho desenvolvido por Solomonov et al.²⁵⁶, os autores verificaram uma diferença de aproximadamente $28,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que representa a contribuição da substituição do átomo de hidrogénio numa cadeia alifática com o grupo fenilo, ou seja, $\Delta_l^{\circ}H_m^{\circ}(\text{Ar}) = 28,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Os fatores de correção sugeridos pelos autores são as seguintes:

- para compostos que contêm um único fragmento aromático e dois fragmentos X-H, a contribuição do grupo arilo é reduzido em $6,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- a correção da entalpia de vaporização da anilina por $4,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, corresponde -à auto-associação entálpica da anilina. Este valor foi estimado a partir da entalpia de solução da anilina em benzeno²⁵⁷.

- como os sistemas conjugados podem mudar a polarizabilidade de uma molécula, é necessário aplicar uma correção definida através da equação (5.6), em que RM corresponde à refratividade molecular. Esta propriedade é permite medir a polarizabilidade de uma molécula²⁵⁶.

$$1,088 \cdot (\text{ArX}[\text{RM}(\text{experimental})] - \text{ArX}[\text{RM}(\text{cáculado})]) - \text{XH}[\text{RM}(\text{experimental})] + \text{XH}[\text{RM}(\text{cáculado})] \quad (5.6)$$

Por sua vez RM(calculado) define-se pela expressão (5.7), em que *M* corresponde à massa molar, *d* à densidade, e *n* ao índice de refração do fragmento em questão.

$$\text{RM}(\text{calculado}) = \frac{M \cdot (n^2 - 1)}{d \cdot (n^2 + 2)} \quad (5.7)$$

Tendo em conta estas considerações, foram estimadas e/ou previstas algumas entalpias de vaporização para a classe dos compostos estudados (derivados do antranilatos – tabela 5.5; derivados do cinamato – tabela 5.6).

Como o autor não refere se a fórmula pode ser aplicada a compostos que possuam mais do que dois fragmentos alifáticos no anel, as entalpias de vaporização para o 3-metilantranilato de metilo, 5-metilantranilato de metilo, 5-hidroxiantranilato de metilo e 4,5-dimetoxiantranilato de metilo não foram avaliadas. Também não foram consideradas a estimativa desta propriedade para o cinamato de alilo e para o cinamato de benzilo, uma vez que não se encontram valores disponíveis na literatura para os correspondentes fragmentos alifáticos.

Tabela 5.5 – Entalpias de vaporização estimadas para os derivados do antranilato e dos fragmentos aromáticos e alifáticos usados para esse efeito, a 298,15 K.

Composto	$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (grupo arilo) / kJ·mol ⁻¹	Substituinte 1	$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (substituinte 1) / kJ·mol ⁻¹	Substituinte 2	$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (substituinte 2) / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (composto) / kJ·mol ⁻¹
Antranilato de metilo	28,0 - 6,8	Formato de metilo	28,4 ²⁵⁸	Amoníaco	21,5 ²⁵⁶ + 4,9	76,0
Antranilato de etilo	28,0 - 6,8	Formato de etilo	32,1 ²⁵⁹	Amoníaco	21,5 ²⁵⁶ + 4,9	79,7
Antranilato de propilo	28,0 - 6,8	Formato de propilo	37,6 ²⁵⁹	Amoníaco	21,5 ²⁵⁶ + 4,9	85,2
Antranilato de butilo	28,0 - 6,8	Formato de butilo	41,2 ²⁵⁹	Amoníaco	21,5 ²⁵⁶ + 4,9	88,8

Tabela 5.6 – Entalpias de vaporização estimadas para os derivados do cinamato e dos fragmentos aromáticos e alifáticos usados para esse efeito, a 298,15 K.

Composto	$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (grupo arilo) / kJ·mol ⁻¹	Substituinte	$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (substituinte) / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (composto) / kJ·mol ⁻¹
<i>Trans</i> -cinamato de metilo	28,0 + 2,9*	Acrilato de metilo	34,5 ²⁶⁰	65,4
<i>Trans</i> -cinamato de etilo	28,0 + 2,9	Acrilato de etilo	38,6 ²⁶¹	69,5
<i>Trans</i> -cinamato de butilo	28,0 + 2,9*	Acrilato de butilo	47,3 ²⁶²	78,2
Hidrocinaamato de etilo	28,0	Propanoato de etilo	39,1 ²⁶³	67,1

* como não foi possível obter a RM(experimental) do composto em estudo, foi utilizado o mesmo valor que o fator de correção determinado e aplicado pelos autores para o *trans*-cinamato de etilo.

Como os valores das entalpias de vaporização calculadas para os derivados do antranilato estão consideravelmente afastados dos valores apresentados na tabela 5.6, propôs-se não se considerar o fator de correção aplicado ao grupo amina, resultando a tabela 5.7 para fins comparativos.

Tabela 5.7 – Entalpias de vaporização estimadas para os derivados do antranilato e dos fragmentos aromáticos e alifáticos usados para esse efeito, a 298,15 K.

Composto	$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (grupo arilo) / kJ·mol ⁻¹	Substituinte 1	$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (substituinte 1) / kJ·mol ⁻¹	Substituinte 2	$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (substituinte 2) / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (composto) / kJ·mol ⁻¹
Antranilato de metilo	28,0 - 6,8	Formato de metilo	28,4 ²⁵⁸	Amoníaco	21,5 ²⁵⁶	71,1
Antranilato de etilo	28,0 - 6,8	Formato de etilo	32,1 ²⁵⁹	Amoníaco	21,5 ²⁵⁶	74,8
Antranilato de propilo	28,0 - 6,8	Formato de propilo	37,6 ²⁵⁹	Amoníaco	21,5 ²⁵⁶	80,3
Antranilato de butilo	28,0 - 6,8	Formato de butilo	41,2 ²⁵⁹	Amoníaco	21,5 ²⁵⁶	83,9

Através da comparação dos valores das entalpias de vaporização apresentados na tabela 5.5 com a tabela 5.3, observa-se que estes são concordantes, com a exceção do antranilato de butilo, que é ligeiramente superior (diferença de 5,7 kJ·mol⁻¹). O que nos leva a acreditar que a contribuição atribuída à auto-associação entálpica do amoníaco não deve ser considerado neste caso, pois a disponibilidade do grupo amina, que se encontra em posição -orto em relação ao substituinte de éster no anel benzeno, formar interações intermoleculares de hidrogénio deve ser baixa, uma vez que esta forma uma forte interação intramolecular NH...O=C²⁶⁴.

Para os derivados do cinamato, também são observados uma boa concordância entre os valores da entalpia de vaporização apresentados nas tabelas 5.4 e 5.6.

5.4 Avaliação do efeito energético de substituintes

Recorrendo aos resultados experimentais das entalpias de formação, em fase gasosa (tabelas 4.62 e tabela 4.63), é possível calcular os incrementos entálpicos relativos à presença de diferentes substituintes na estrutura base, para os derivados do antranilato e do cinamato, como se evidencia nos esquemas das figuras 5.6 e 5.7, respetivamente.

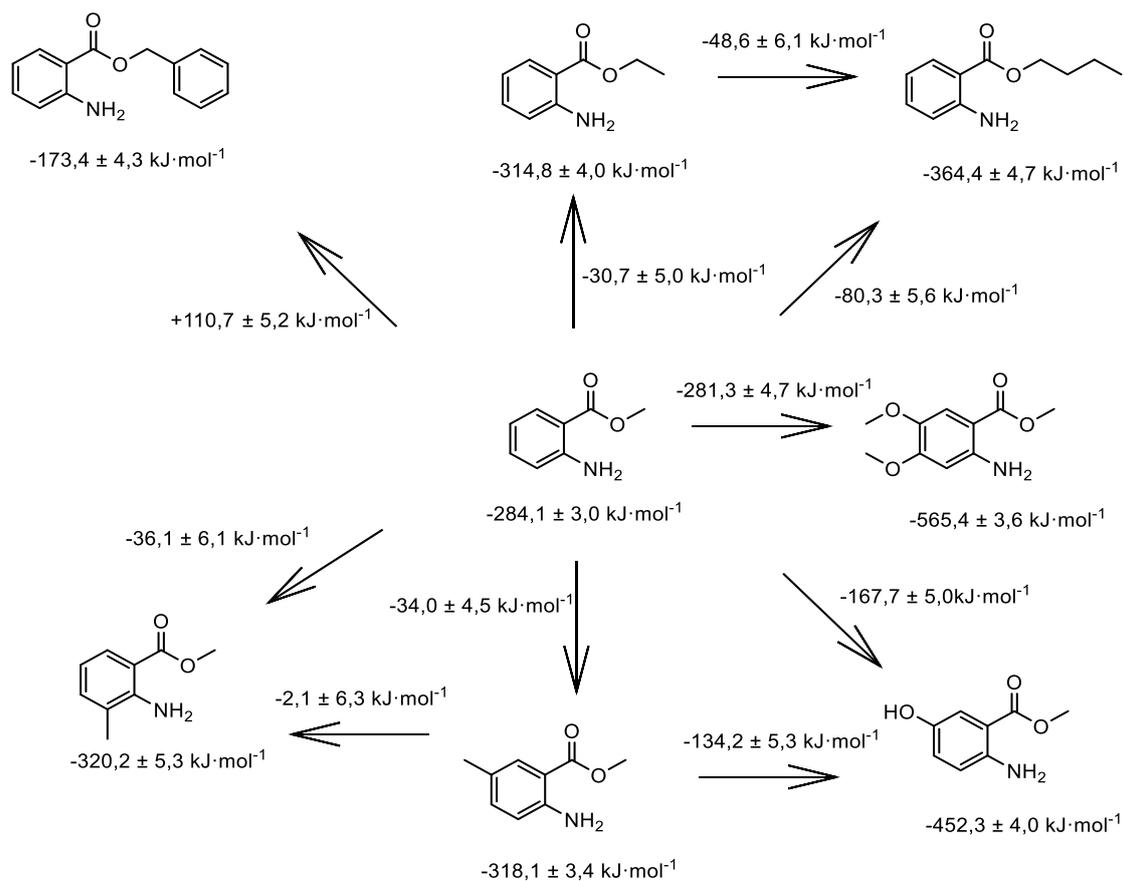


Figura 5.6 – Esquema de incrementos entálpicos dos derivados do antranilato estudados experimentalmente.

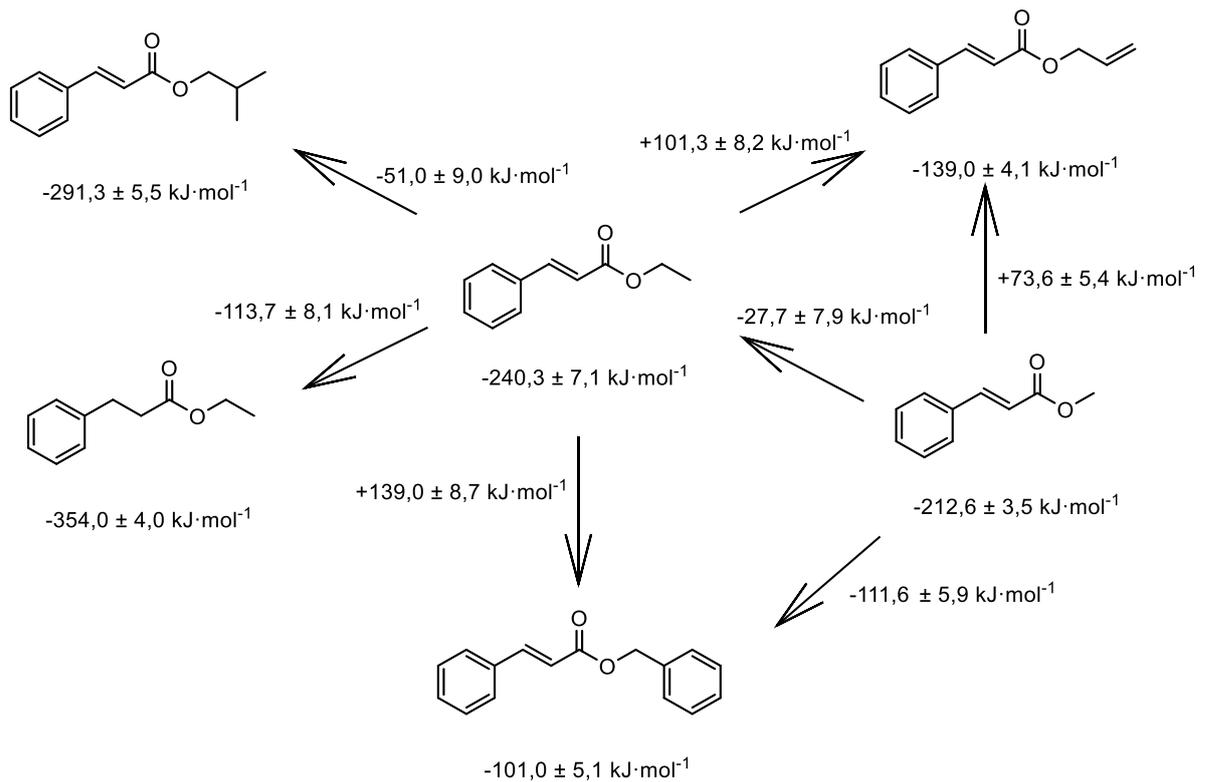


Figura 5.7 - Esquema de incrementos entálpicos dos derivados do cinamato estudados experimentalmente.

Na análise destes valores, as contribuições entálpicas referentes aos derivados do antranilato e aos derivados do cinamato serão abordadas de forma independente, tendo em conta as semelhanças estruturais.

5.4.1 Derivados do antranilato

A análise dos incrementos entálpicos associados ao aumento da cadeia alquílica no substituinte éster do antranilato evidencia que a molécula antranilato se torna entálpicamente mais estável, conforme indicado pela figura 5.8, em que se observa uma variação de $-30,7 \pm 4,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e de $-49,6 \pm 6,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, com o aumento de $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ respetivamente.

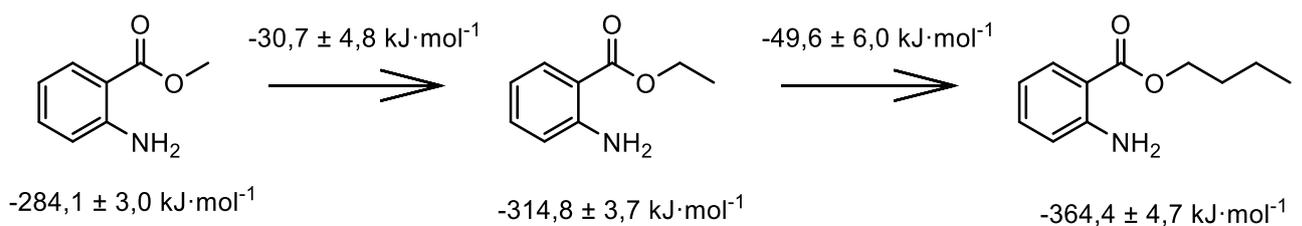


Figura 5.8 – Esquema entálpico em função do aumento da cadeia alquílica do substituinte éster.

Na figura 5.9, apresenta-se a benzilação do antranilato de metilo, resultando uma molécula entálpicamente menos estável.

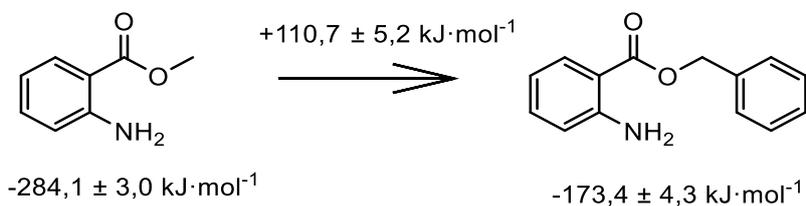


Figura 5.9 – Esquema evidenciando o incremento entálpico relativo à benzilação do antranilato de etilo.

A partir da análise dos incrementos entálpicos resultantes da metilação no anel benzénico na molécula de antranilato de metilo, apresentados na figura 5.10, não é possível inferir acerca da grandeza relativa do efeito entálpico no 3-metilantranilato de metilo em relação ao do seu isómero 5-metilantranilato de metilo. Embora pareça existir uma tendência para uma maior estabilidade entálpica no 3-metilantranilato de metilo, de fato as incertezas associadas aos incrementos diluem tal tendência.

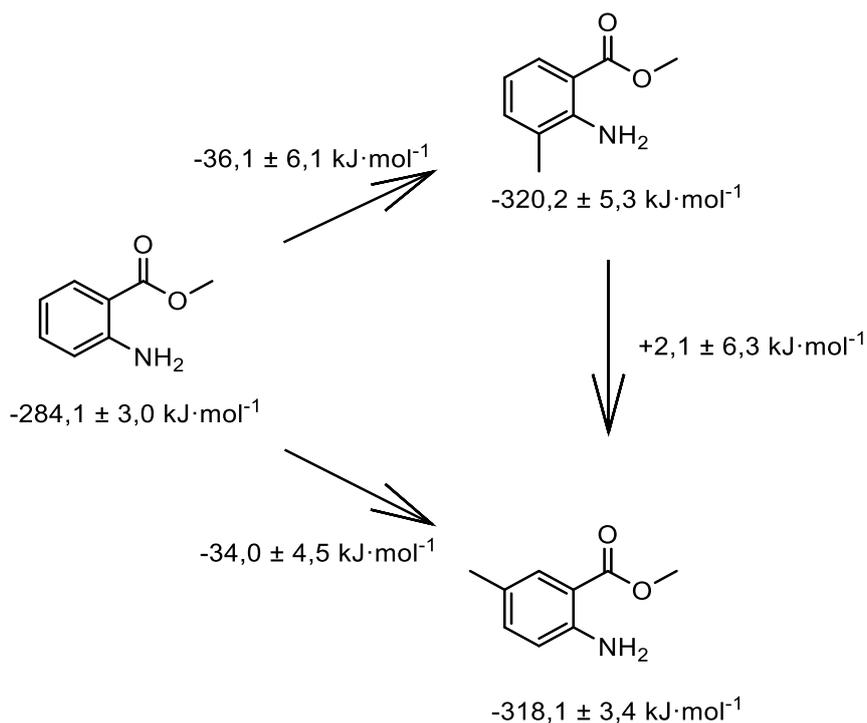


Figura 5.10 – Esquema da variação entálpica associada ao processo de metilação no anel benzeno do antranilato de metilo.

Para além disso, através da figura 5.11, observa-se que a presença do grupo hidroxilo ao invés do grupo metilo no anel do 5-metilantranilato de metilo, ou seja, a hidroxilação de antranilato de metilo na posição 5, estabiliza, entalpicamente, ainda mais a molécula.

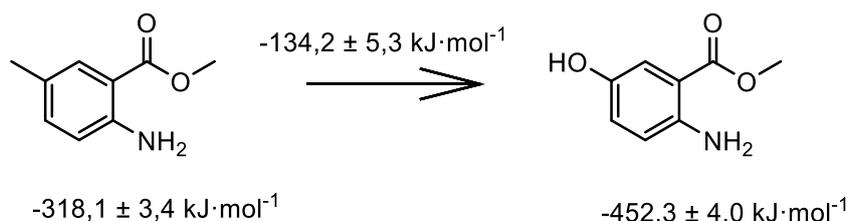


Figura 5.11 – Esquema da variação entálpica associada à presença do grupo hidroxilo ao invés do grupo metilo, na posição 5 do anel de 5-metilantranilato de metilo.

A presença de grupos metoxilo, $\text{CH}_3\text{O}-$, nas posições 4 e 5 do anel do antranilato por grupos metoxilo, evidenciado pela figura 5.12, resulta numa diferença entálpica de $-281,3 \pm 4,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

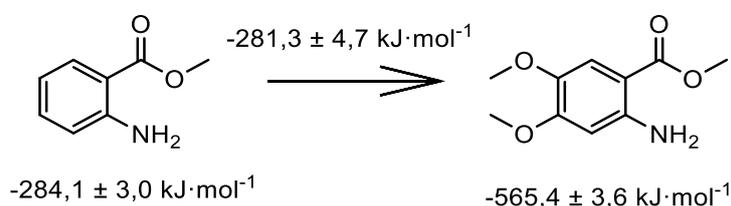


Figura 5.12 – Esquema referente à avaliação do incremento entálpico associado à presença de dois grupos metoxilo nas posições 4 e 5 no anel do antranilato de metilo.

5.4.2 Derivados do cinamato

Para esta classe de compostos, o aumento da cadeia alquílica no grupo substituinte entre o *trans*-cinamato de metilo e o *trans*-cinamato de etilo e entre este último e o isobutilo de cinamato resultam em incrementos entálpicos de $-27,7 \pm 7,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, e $-51,0 \pm 8,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respetivamente, conforme indica a figura 5.13. Se considerarmos o valor da entalpia de formação, em fase gasosa, para o *trans*-cinamato de etilo, obtido usando a entalpia de vaporização obtida por Kozlovskiy et al.¹¹⁹, os valores resultantes para a entalpia de formação e respetivos incrementos são apresentados entre parêntesis retos. Os incrementos entálpicos assim obtidos, entre o *trans*-cinamato de metilo e o *trans*-cinamato de etilo, $-35,5 \pm 7,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, e entre o *trans*-cinamato de etilo e o cinamato de isobutilo, $-43,2 \pm 8,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, não são concordantes, tendo uma elevada incerteza associada que é fundamentalmente condicionada pela incerteza do valor da entalpia de formação, em fase gasosa, do *trans*-cinamato de etilo.

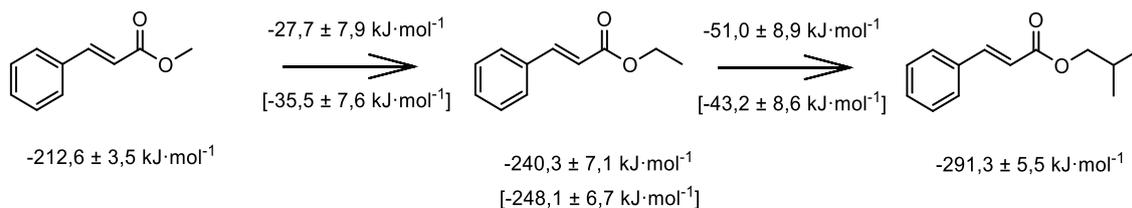


Figura 5.13 – Esquema de incrementos entálpicos para o aumento da cadeia alquílica do substituinte éster.

A presença de carbonos insaturados no fragmento alquílico do substituinte torna a molécula entálpicamente menos estável, como se verifica do esquema da figura 5.14, em que o incremento entálpico entre o *trans*-cinamato de metilo e o cinamato de alilo corresponde a $+73,6 \pm 5,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, e o incremento entre o *trans*-cinamato de metilo e o cinamato de benzeno, é de $+111,6 \pm 6,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

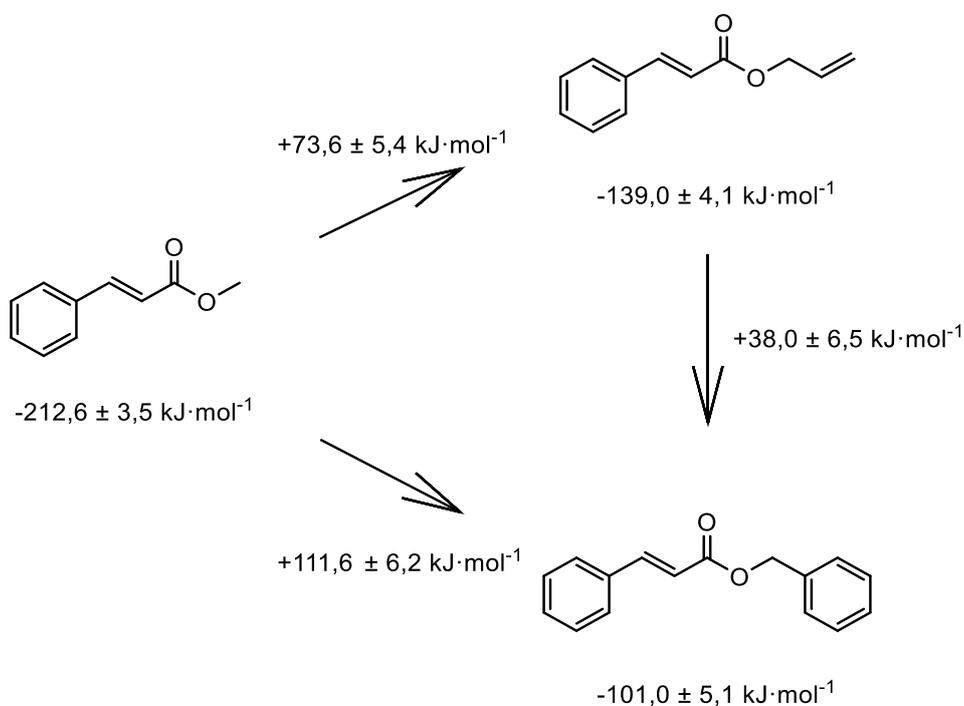


Figura 5.14 – Esquema de incrementos entálpicos referentes à presença de uma ligação dupla ou de um grupo aromático na cadeia alquílica do substituinte éster.

Por fim, através da figura 5.15, também foi possível avaliar o incremento entálpico relativamente à hidrogenação do alceno presente no substituinte de *trans*-cinamato de etilo, que corresponde a $-113,7 \pm 8,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. O incremento entálpico, $-105,9 \pm 7,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ é ligeiramente superior, se considerarmos o valor da entalpia de vaporização obtida por Kozlovskiy et al.¹¹⁹.

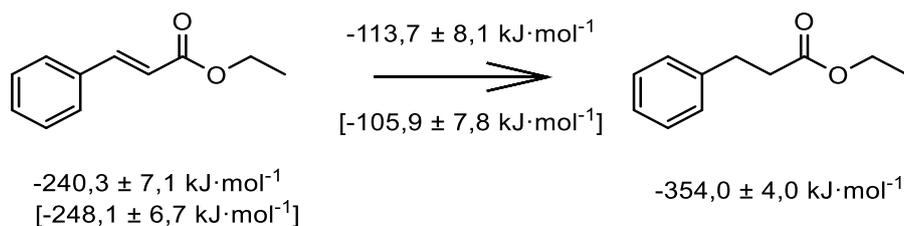


Figura 5.15 – Esquema representativo do incremento entálpico relativo à perda da ligação dupla presente no substituinte de *trans*-cinamato de etilo.

5.5 Análise comparativa de valores da entalpia de formação em fase gasosa dos compostos estudados com estruturas afins

A consistência dos resultados obtidos para as entalpias de formação em fase gasosa dos compostos estudados é efetuada por comparação com idênticos resultados existentes para compostos com afinidades estruturais.

Nesse sentido, vamos começar por avaliar o efeito energético do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster, na classe dos antranilatos e na classe dos acetatos, conforme apresentado na figura 5.16. Os valores de entalpia de formação em fase gasosa utilizados para o acetato de metilo, acetato de etilo e acetato de butilo, foram respetivamente $-413,3 \pm 0,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ²⁶⁵, $-443,6 \pm 0,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ²⁶⁵ e $-485,3 \pm 0,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ²⁶⁵.

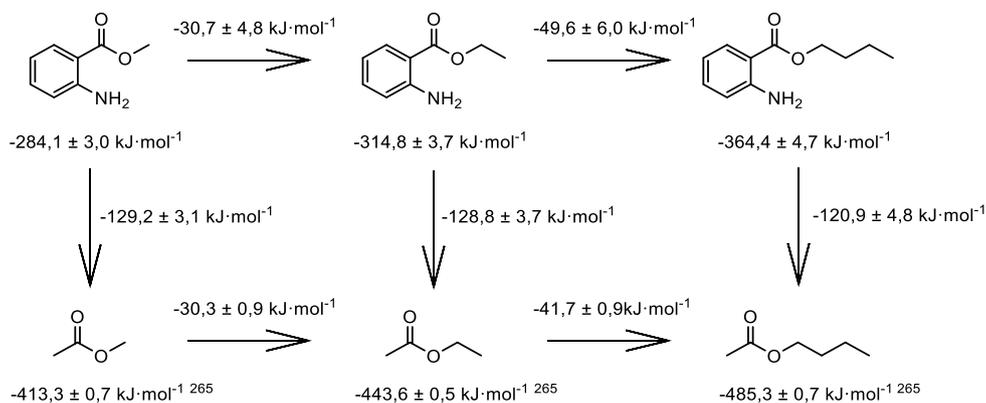


Figura 5.16 – Esquema entálpico associado ao aumento da cadeia alquílica dos derivados do antranilato estudados comparativamente com os derivados do acetato homólogos.

Através da figura 5.16, observa-se que o incremento entálpico correspondente ao “avanço” na sequência dos antranilatos e acetatos apresenta valores idênticos para as duas classes de compostos.

De seguida, é realizada a comparação da variação entálpica tendo em conta a introdução de um grupo metilo no anel da estrutura molecular do antranilato de metilo, com outras classes de compostos, designadamente os derivados da anilina e do

benzoato de metilo na figura 5.17. Neste esquema, para a entalpia de formação em fase gasosa da anilina e da *o*-toluidina foram usados os valores $87,1 \pm 1,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁶⁵ e $53,2 \pm 0,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁶⁶, enquanto que para o benzoato de metilo e o 3-metilbenzoato de metilo foram usados os valores $-273,5 \pm 0,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁶⁷ e $-309,6 \pm 1,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁶⁸, respetivamente.

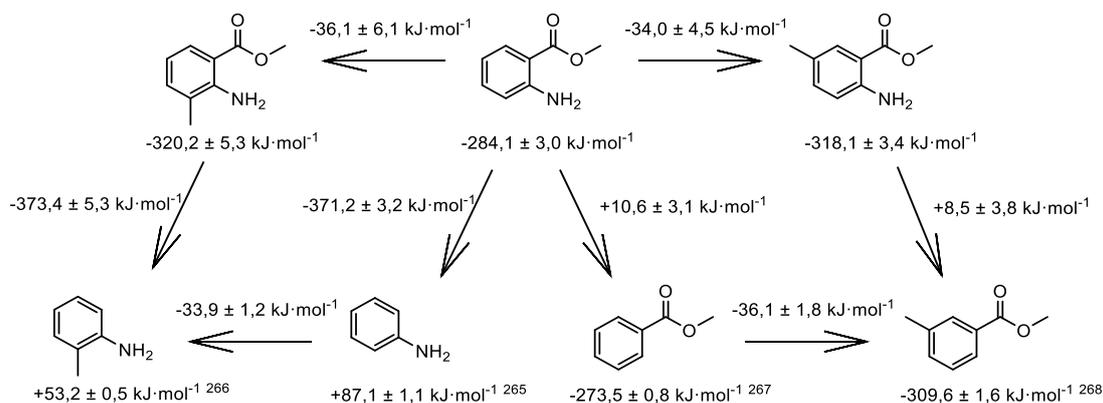


Figura 5.17 – Esquema entálpico associado à metilação dos derivados do antranilato estudados, em comparação com os derivados homólogos da anilina e do benzoato.

A partir deste esquema evidencia-se que os incrementos entálpicos são concordantes com os observados para as moléculas contendo apenas um dos grupos funcionais. A presença do grupo metilo na posição 3 no derivado de antranilato e na posição *orto* da anilina resulta numa variação entálpica de $-34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Verifica-se também uma variação idêntica pela presença do referido grupo na posição 5 no derivado do antranilato e na posição 3 no derivado de benzoato, $-36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Na figura 5.18 é realizada uma comparação entre os incrementos entálpicos observados para a substituição do grupo metilo ligado ao anel benzénico por um grupo hidroxilo para os derivados do antranilato, benzoato de metilo e anilina. Os valores da entalpia de formação em fase gasosa usados para o 3-hidroxibenzoato de metilo, *p*-toluidina e 4-aminofenol foram $-452,6 \pm 2,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁶⁹ $62,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁷⁰ e $-81,5 \pm 1,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁶⁵, respetivamente.

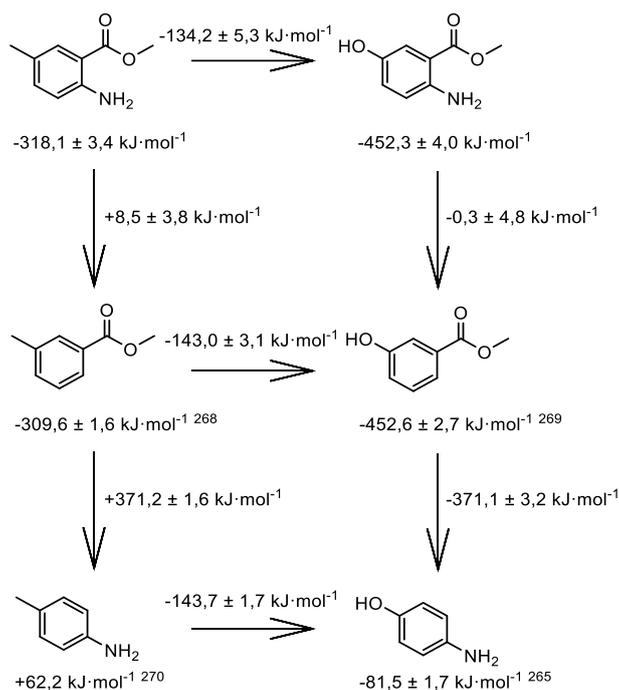


Figura 5.18 – Esquema entálpico associado à substituição do grupo metilo diretamente ligado ao anel benzênico para os derivados do antranilato estudados comparativamente com os derivados do benzoato e da anilina.

A partir deste esquema, é possível constatar a boa consistência entre os incrementos entálpicos observados para os derivados do benzoato de metilo e da anilina $\sim -143 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, afastando-se em $\sim -9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ do valor obtido para os derivados do antranilato, sugerindo que a entalpia de formação em fase gasosa do 5-hidroxiantranilato de metilo obtida experimentalmente poderá justificar uma redeterminação. Este fato é suplementado pelo valor obtido por via computacional ($-459,2 \pm 18,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

A figura 5.19 apresenta o efeito entálpico observado com a introdução de dois substituintes metoxilo, em posições adjacentes no anel benzênico, para os derivados antranilato e do benzeno. Para isso, considerou-se os valores $82,6 \pm 0,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁶⁵ e $-223,3 \pm 2,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁶⁵ para o benzeno e o 1,2-dimetoxibenzeno, respetivamente.

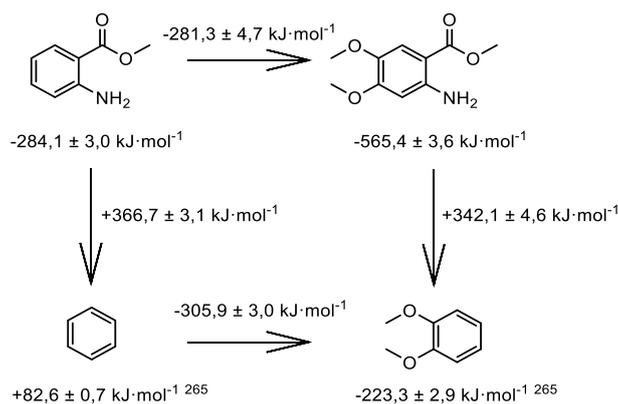


Figura 5.19 – Esquema entálpico associado à introdução de dois grupos metoxilo no anel benzênico para os derivados do antranilato estudados, comparativamente com os derivados do benzeno.

Deste esquema, observou-se uma diferença de $-24,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre a os incrementos entálpicos nas classes de compostos consideradas. Contudo, se considerarmos o valor obtido computacionalmente para o 4,5-dimetoxiantranilato de metilo, $-583,9 \pm 52,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, o incremento entálpico resultante para os derivados do antranilato seria de $-299,8 \pm 52,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Na figura 5.20, é apresentado um esquema entálpico associado à presença de um grupo fenilo no substituinte éster, quer para os derivados do antranilato quer para derivados com a função álcool. Para estes últimos derivados, foram considerados o metanol e o álcool benzílico, com as entalpias de formação em fase gasosa de $+201,5 \pm 0,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁶⁵ e $-94,6 \pm 3,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁷¹ respetivamente.

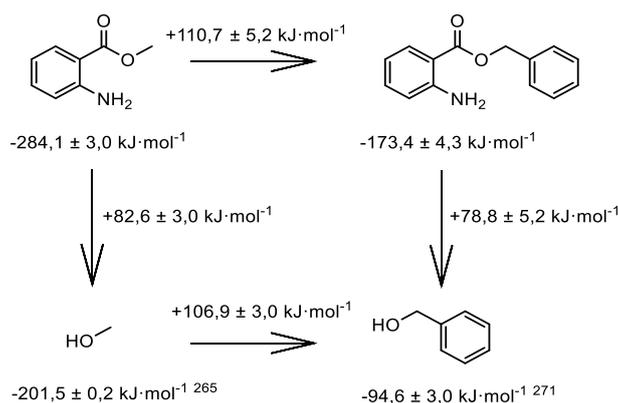


Figura 5.20 – Esquema entálpico associado à presença de um grupo fenilo no substituinte éster nos derivados do antranilato, comparativamente com os derivados com a função álcool.

Neste esquema, volta-se a assistir a um incremento entálpico concordante entre as duas classes assistindo-se a uma diferença de $3,8 \text{ kJ/mol}$.

O mesmo exercício foi realizado para os derivados do cinamato. As figuras 5.21 e 5.22 apresentam esquemas entálpicos associados ao efeito do tamanho do substituinte alquílico do grupo éster. As entalpias de formação, em fase gasosa, consideradas para o crotonato de metilo e o crotonato de etilo são de $-341,9 \pm 2,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁶⁵ e $-375,6 \pm 3,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁶⁵, respetivamente, e o 2-metilpropanol assume o valor $-283,8 \pm 0,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁷².

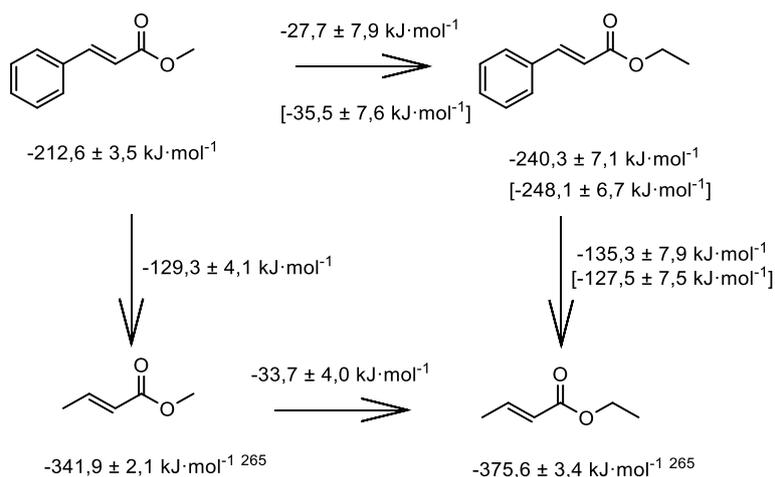


Figura 5.21 – Esquema entálpico associado ao aumento da cadeia alquílica dos derivados do cinamato estudados comparativamente com os derivados homólogos de crotonato.

Através do esquema apresentado na figura 5.21 verifica-se uma consistência na variação entálpica entre os derivados do antranilato e os de crotonato, expondo uma diferença de $-6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre elas. No esquema da figura 5.22, observa-se uma divergência de $-3,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre os incrementos entálpicos para os derivados do antranilato e para os derivados com função álcool.

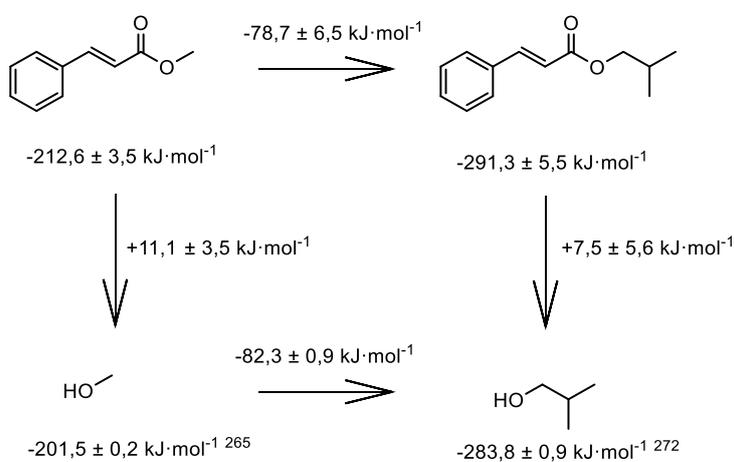


Figura 5.22 – Esquema entálpico associado ao aumento da cadeia alquílica dos derivados do cinamato estudados comparativamente com os derivados homólogos com a função álcool.

A partir do esquema apresentado na figura 5.23 observa-se o efeito entálpico associado à presença de um alceno no substituinte éster da molécula no derivado de antranilato e numa molécula com função álcool. Para isso foi considerada a entalpia de formação, em fase gasosa, para o álcool alílico de $-124,5 \pm 1,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁶⁵.

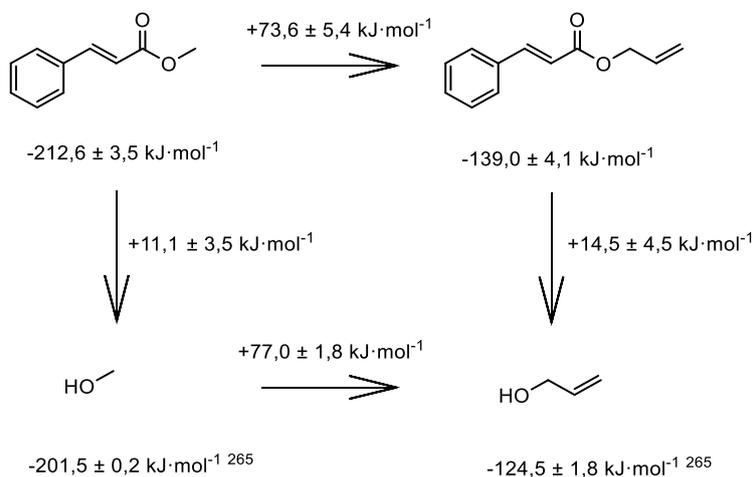


Figura 5.23 – Esquema entálpico associado à presença de um grupo alceno no substituinte éster do derivado de antranilato comparativamente com os derivados com a função álcool.

Os incrementos entálpicos associados à presença de um grupo fenilo no substituinte éster nos derivados do cinamato, comparativamente com os derivados com a função álcool são apresentados na figura 5.24. A diferença entre os valores dos incrementos observados entre agrupamento de compostos é de $+4,7 \text{ kJ/mol}$.

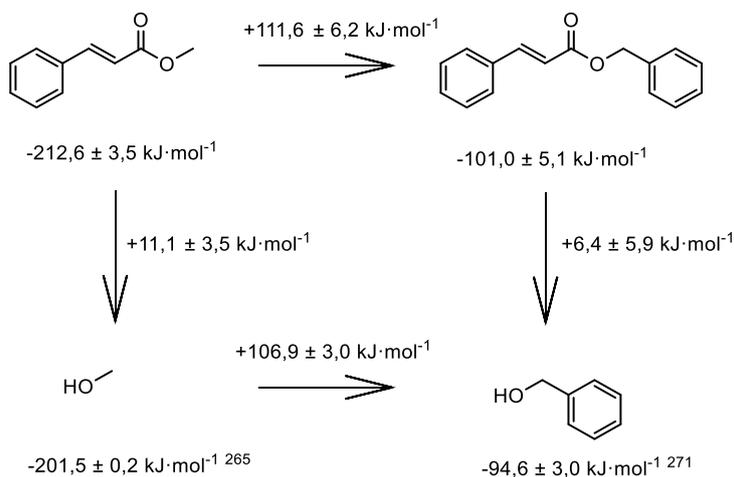


Figura 5.24 – Esquema entálpico associado à presença de um grupo fenilo no substituinte éster nos derivados do cinamato, comparativamente com os derivados com a função álcool.

Na figura 5.25 é apresentado um esquema entálpico associado à ausência da ligação dupla presente no substituinte do derivado de cinamato, comparativamente com a variação entálpica entre o crotonato de butilo e o butirato de etilo,

5.6 Comparação dos valores das entalpias de formação, em fase gasosa, obtidos por via experimental e por via computacional

Com base nas tabelas 4.62 e 4.63 apresentados no capítulo 4, é possível comparar os valores de entalpias de formação em fase gasosa, obtidos experimental e computacionalmente, para os vários compostos derivados do antranilato e do cinamato, respetivamente. De modo a facilitar a análise destes resultados efetuaram-se representações gráficas dos dois conjuntos de valores para os derivados do antranilato (figura 5.27) e os derivados do cinamato (figura 5.28). A partir destas representações gráficas foi possível estabelecer correlações entre os resultados para ambas as famílias de compostos, como indicado pelas expressões 5.8 e 5.9, respetivamente, para os derivados do antranilato e cinamato. Desta análise, observa-se que há uma boa coerência entre os valores obtidos pelas vias experimental e computacional, em particular para os derivados do antranilato.

$$y = 1,036x + 8,6919 \quad (5.8)$$

$$y = 1,0021x - 1,2467 \quad (5.9)$$

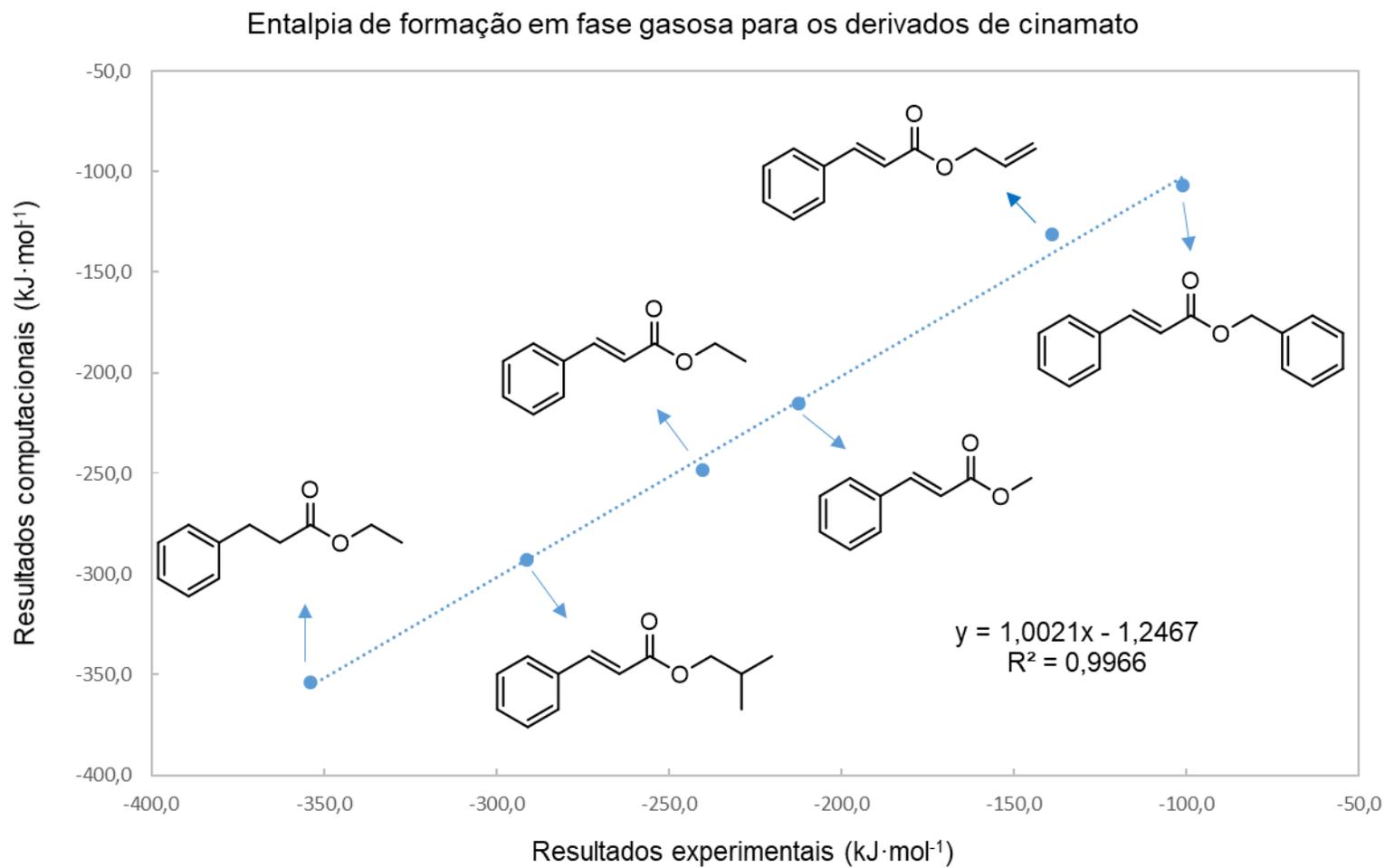


Figura 5.28 – Relação entre os valores obtidos experimental e computacionalmente para os derivados do cinamato.

5.7 Previsão da entalpia de formação em fase gasosa de compostos não estudados experimentalmente

A previsão da entalpia de formação em fase gasosa foi realizada de duas formas:
 1) análise entálpica de compostos com grupos funcionais idênticos à classe em estudo;
 2) cálculos teóricos.

À semelhança da análise entálpica realizada em subsecções anteriores, com base no esquema da figura 5.29, é feita a estimativa da entalpia de formação, em fase gasosa, do antranilato de propilo, composto não estudado experimentalmente. Através do esquema entálpico referido, e recorrendo ao valor da entalpia de formação, em fase gasosa do acetato de propilo, de $-464,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ²⁷⁴, é possível verificar que as diferenças entálpicas entre o acetato de etilo, acetato de propilo e acetato de butilo, são $-21,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-20,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Usando estas variações entálpicas nos derivados do antranilato é, portanto, possível, estimar o valor da entalpia de formação no estado gasoso do antranilato de propilo, $-336,0 \pm 3,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou $-343,9 \pm 4,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

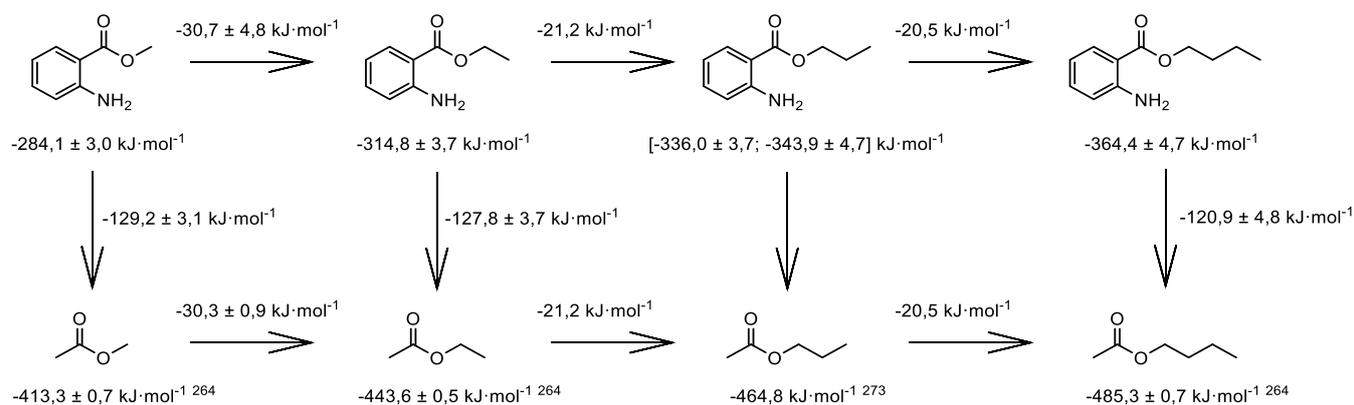


Figura 5.29 – Esquema entálpico atendendo às diferenças estruturais dos derivados do antranilato e de acetato, baseado em valores experimentais.

Através do estudo computacional, foi possível calcular a entalpia de formação em fase gasosa para o antranilato de propilo como $-341,1 \pm 4,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor foi considerado na figura 5.30. As reações de trabalho e a análise conformacional atribuída para este composto estão disponíveis nas tabelas A.17 e A.42 nos apêndices A.4.2 e A.4.3, respetivamente.

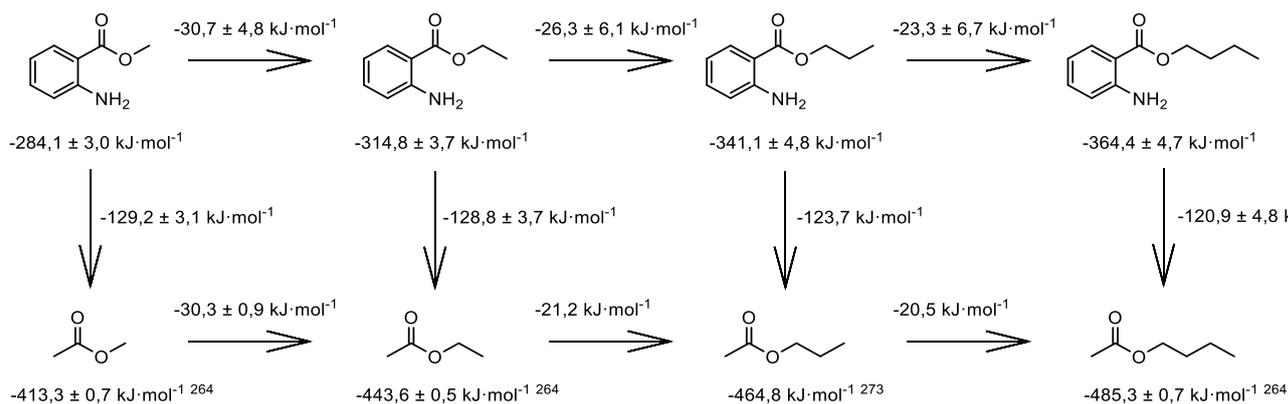


Figura 5.30 – Esquema entálpico atendendo às diferenças estruturais dos derivados do antranilato e de acetato, usando o valor obtido computacionalmente para o antranilato de propilo.

Através da representação gráfica apresentada na figura 5.31, relacionando os valores de entalpia de formação em fase gasosa para as duas classes de compostos em função do tamanho da cadeia alquílica do substituinte éster (o grupo metilo é representado como $n=1$, etilo $n=2$, propilo $n=3$ e butilo $n=4$) registou-se uma relação linear.

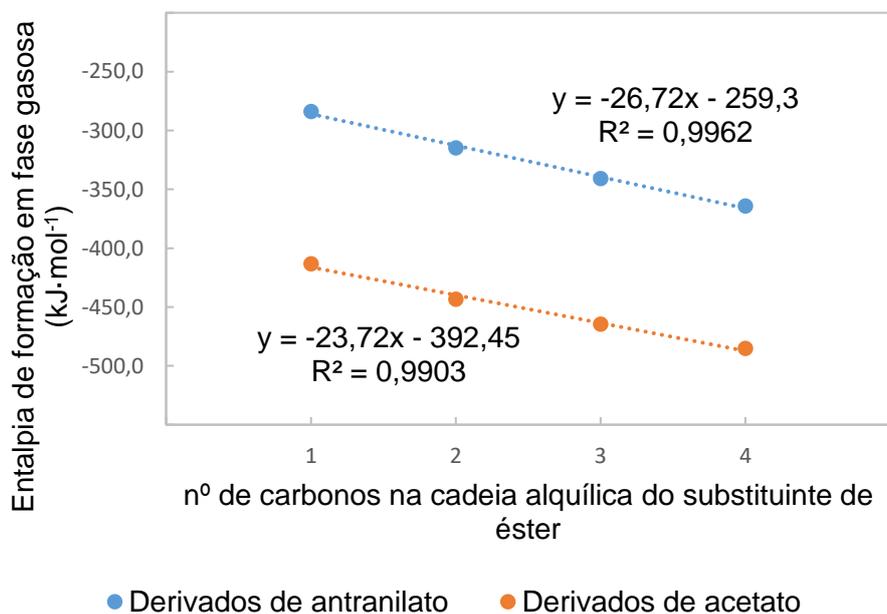


Figura 5.31 – Representação gráfica da entalpia de formação em fase gasosa em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster nos derivados do antranilato e de acetato.

As relações lineares obtidas para os derivados do antranilato e de acetato são expressas pelas equações (5.10) e (5.11), respetivamente (o erro máximo de cada variável está dentro de parêntesis, correspondendo a um intervalo de confiança de 65 %).

$$\Delta_f H_m^\circ (\text{g}) = -26,7 (\pm 1,2)n - 259,3 (\pm 3,2) \quad (5.10)$$

$$\Delta_f H_m^\circ (\text{g}) = -23,7 (\pm 1,7)n - 392,5 (\pm 4,5) \quad (5.11)$$

Estes tipos de correlações revelam-se úteis para situações nas quais não é possível desenvolver estudos experimentais para determinar a entalpia de formação na fase gasosa de estruturas afins.

Como mencionado anteriormente, a proximidade entre os valores dos incrementos entálpicos observada para os derivados do antranilato e do cinamato, na figura 5.26, oferece confiança na utilização destes para prever e/ou estimar as entalpias de formação em fase gasosa de compostos homólogos para cada uma destas classes. Deste modo, foi proposto estimar entalpias de formação, em fase gasosa, para compostos homólogos para cada uma destas classes de compostos, que não foram experimentalmente estudados, através de cálculos computacionais, com recurso ao método compósito G3(MP2)//B3LYP, uma vez que, este método oferece confiança, conforme mencionado anteriormente.

De forma a avaliar os entalpias de formação, em fase gasosa, estimados por este método foram desenvolvidos esquemas entálpicos, apresentados entre os derivados do antranilato e do cinamato, apresentados nas figuras 5.32, 5.33, 5.34, 5.36 e 5.37. Os valores presentes no interior de uma forma retangular correspondem aos valores obtidos computacionalmente.

Numa primeira aproximação, é apresentado um esquema entálpico que tem em conta o aumento da cadeia alquílica no substituinte de éster, figura 5.32, que permitiu avaliar os valores estimados por este método para compostos como o antranilato de propilo, cinamato de propilo, e cinamato de butilo. Os valores obtidos podem ser consultados no apêndice A.4.2. Através desta figura, salienta-se a similaridade dos incrementos entálpicos observados entre as estruturas de cada família de compostos.

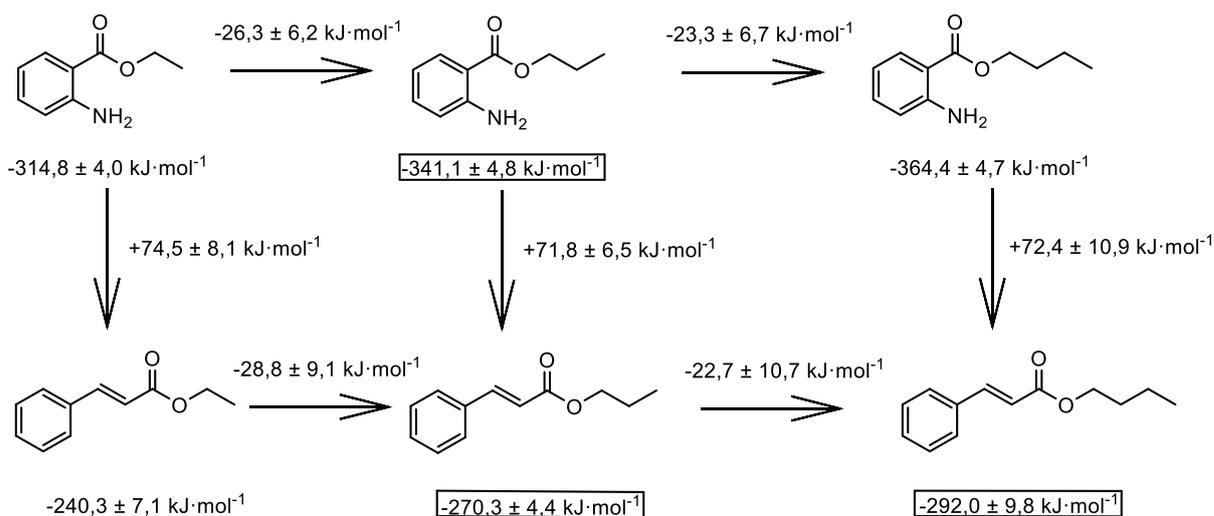


Figura 5.32 – Esquema entálpico dos derivados do antranilato e cinamato, baseado-se nos resultados computacionais obtidos para o antranilato de propilo, *trans*-cinamato de propilo e *trans*-cinamato de butilo.

A partir dos valores indicados na figura 5.32, traçaram-se representações gráficas que relacionam as entalpias de formação, em fase gasosa, e o número de carbonos presente no substituinte éster da molécula. A partir destes, verifica-se uma boa correlação para os derivados do antranilato e cinamato, sendo as cadeias alquílicas presentes no segmento de éster não ramificadas, como ilustra a figura 5.33.

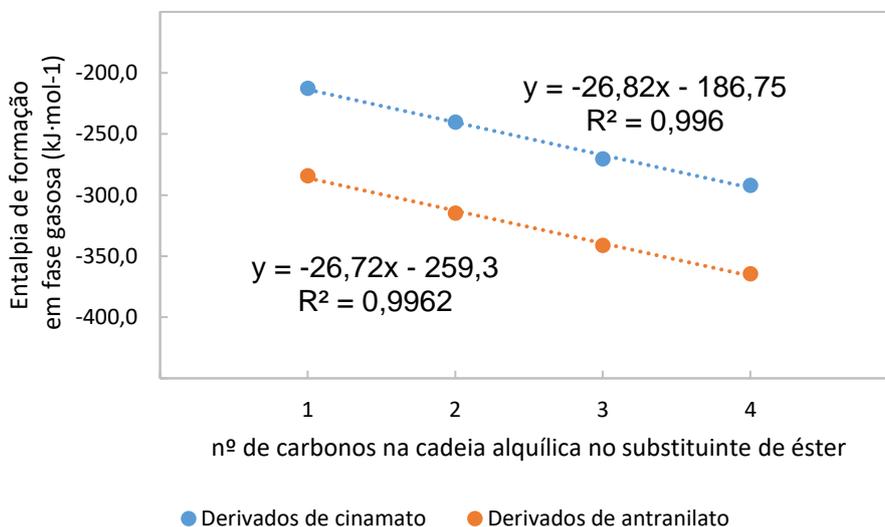


Figura 5.33 – Representação gráfica da entalpia de formação, em fase gasosa, em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster, n , nos derivados do antranilato e cinamato.

Na figura 5.34 é apresentado a diferença entálpica considerando ramificações na cadeia alquílica no substituinte de éster. Neste caso também se observam consistências nos incrementos entálpicos entre as duas classes de compostos, o que dá confiança aos resultados computacionais obtidos.

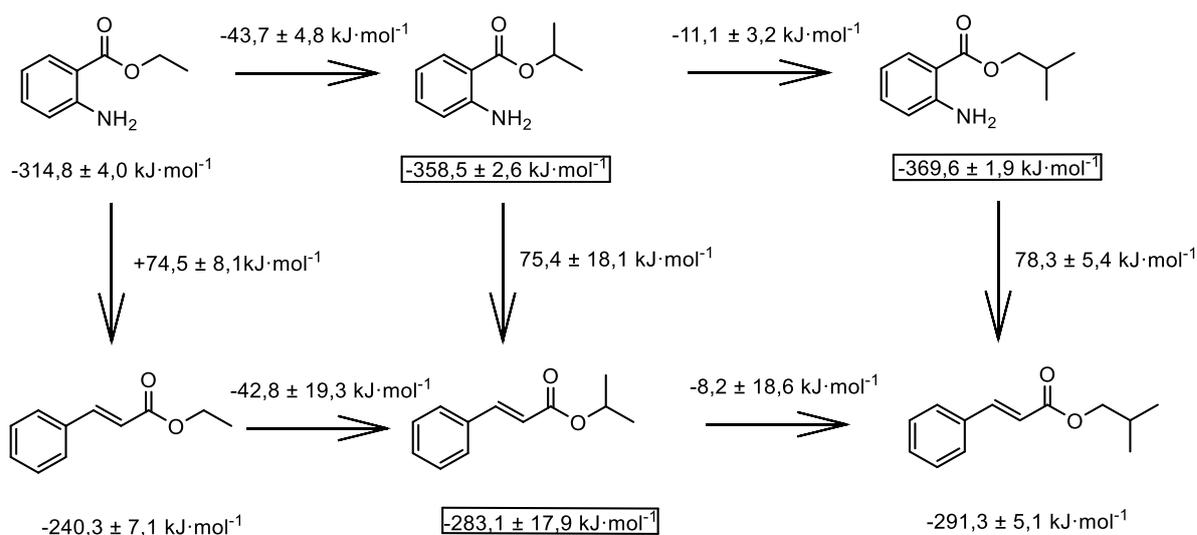


Figura 5.34 – Esquema entálpico dos derivados do antranilato e cinamato, tendo em conta os resultados computacionais obtidos para o antranilato de isopropila, antranilato de isobutila e *trans*-cinamato de propila.

De seguida, apresenta-se um esquema entálpico associado à metilação e posterior substituição do grupo metilo pelo grupo hidroxilo na figura 5.35 para os derivados do antranilato e do cinamato. A partir deste observa-se uma consistência no que ao processo de metilação diz respeito, entre as duas famílias de compostos. No que diz respeito à substituição do grupo metilo presente no anel por um grupo hidroxilo, apesar de se verificar uma diferença de aproximadamente 10 kJ·mol⁻¹ associada, considera-se que o valor estimado computacionalmente para o *trans*-hidroxicinamato de metilo está no limite do aceitável.

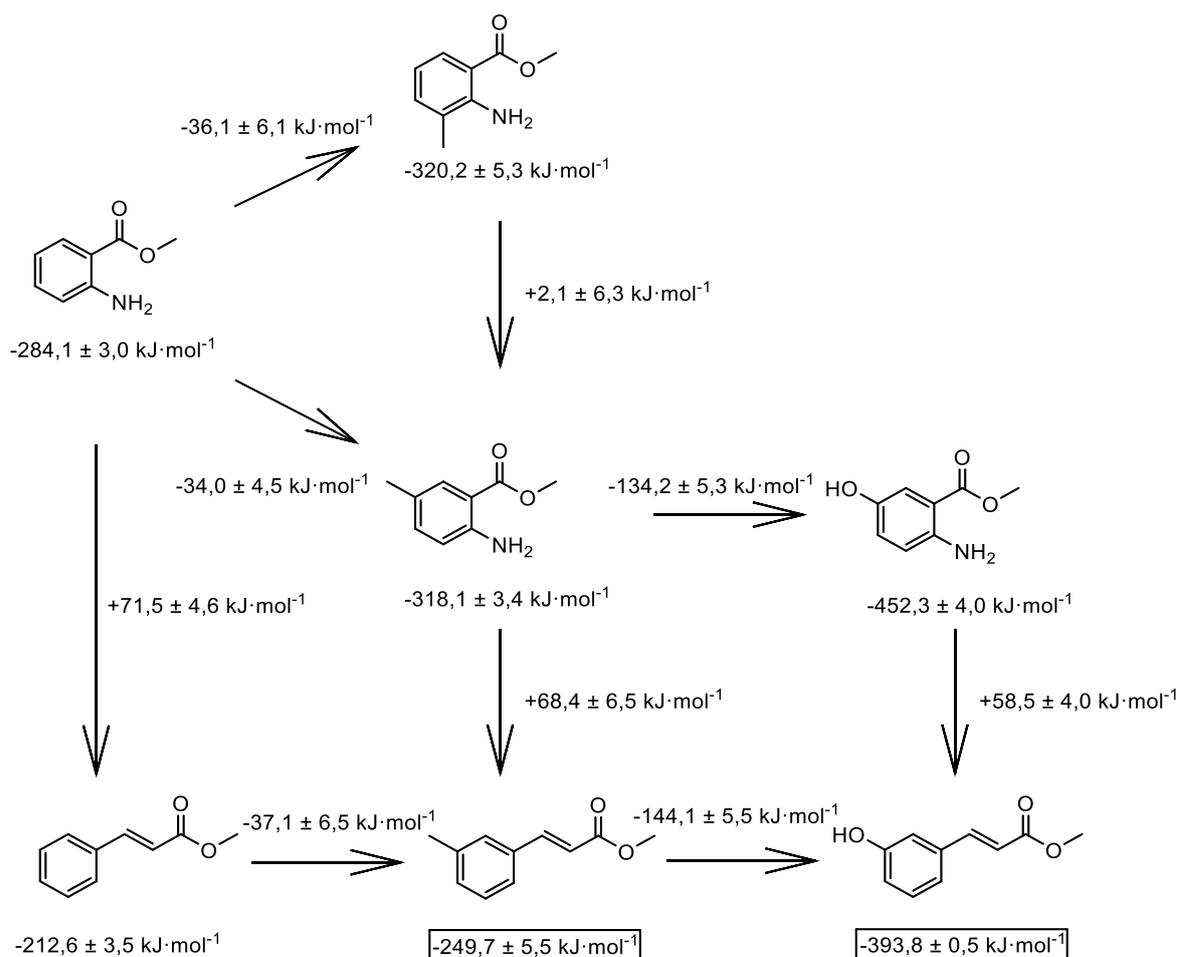


Figura 5.35 – Esquema entálpico dos derivados do antranilato e cinamato, evidenciando a metilação, e posteriormente a substituição do grupo metilado no anel por um grupo hidroxila, com base nos resultados computacionais obtidos para o 3-metil-*trans*-cinamato de metilo e 3-hidroxi-*trans*-cinamato de metilo.

Na figura 5.36 são apresentados os incrementos relativos à presença de um grupo fenilo (lado esquerdo) e de um grupo alilo (lado direito), nas estruturas bases dos derivados do antranilato e cinamato, o antranilato de metilo e o *trans*-cinamato de metilo, respetivamente. Observa-se assim, que os incrementos entálpicos para as duas classes estão em sintonia, validando assim o resultado computacional estimado para o antranilato de alilo em $-207,8 \pm 5,0$ kJ·mol⁻¹.

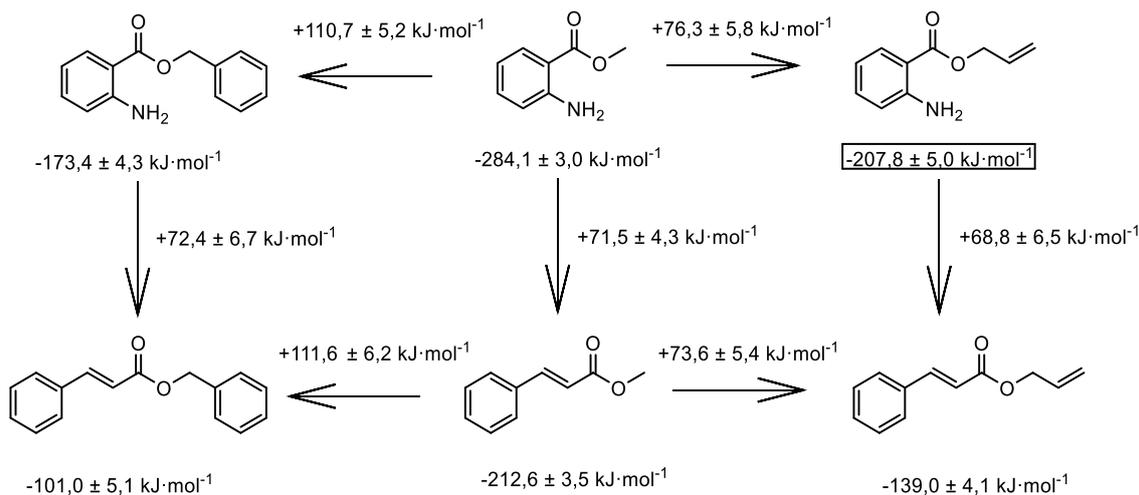


Figura 5.36 – Esquema de incrementos entálpicos associados à presença de um grupo fenilo e alilo para os derivados do antranilato e do cinamato, tendo em conta o resultado computacional obtido para o antranilato de alilo.

Através da figura 5.37 é avaliado o valor estimado para o *trans*-3,4-dimetoxicinamato de metilo. Apesar de se observar uma discrepância entre os incrementos entálpicos para as duas classes de compostos, estes tornam aceitável o valor de $-520,4 \pm 52,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, estimado computacionalmente, considerando a incerteza associada ao valor entálpico. A elevada ordem de grandeza atribuída ao valor da incerteza associado à entalpia de formação, em fase gasosa, deve-se ao número limitado de reações de trabalho consideradas para o cálculo da entalpia de formação, em fase gasosa, do *trans*-3,4-dimetoxicinamato de metilo, que se deve, por sua vez, à escassez de dados termoquímicos disponibilizados na literatura ou base de dados.

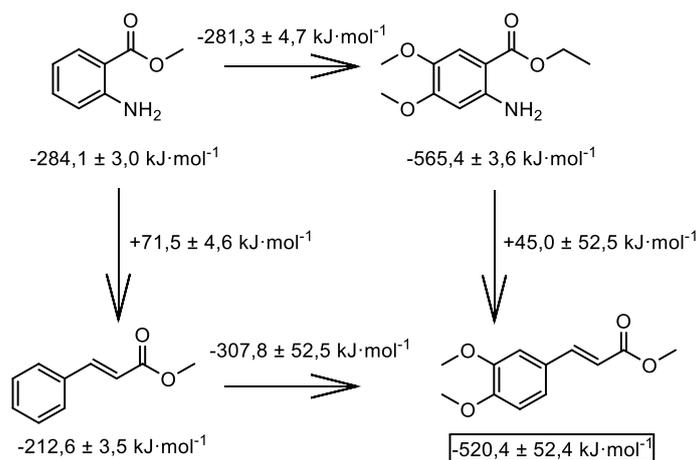


Figura 5.37 – Esquema entálpico associados à presença de dois grupos metoxilo nos compostos base dos derivados do antranilato e do cinamato, tendo em conta o resultado computacional obtido para o 3,4-dimetoxicinamato de metilo.

5.8 Previsão da entalpia de formação, em fase gasosa, e da entalpia de vaporização para derivados do hidrocínamate

Para além do estudo computacional dos compostos mencionados anteriormente, também foram desenvolvidos cálculos teóricos para alguns derivados do hidrocínamate. Os resultados obtidos, considerando apenas as reações de atomização, são apresentados na tabela A.27 no apêndice A.4.2. A partir do esquema entálpico apresentado na figura 5.40, observa-se que as diferenças entálpicas aproximam-se daqueles apresentados para os derivados do antranilato e do cinamato. Os valores associados ao hidrocínamate de propilo, $-375,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, e ao hidrocínamate de isopropilo, $-380,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, foram estimados através das equações de reta presentes nas figuras 5.38 e 5.39, respetivamente.

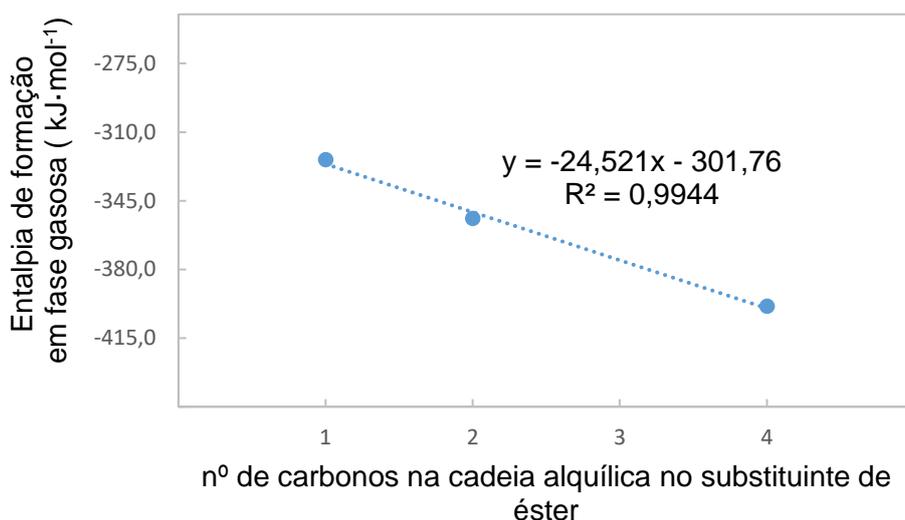


Figura 5.38 – Representação gráfica da entalpia de formação, em fase gasosa, em função do tamanho da cadeia alquílica do grupo éster, n, para os derivados do hidrocínamate.

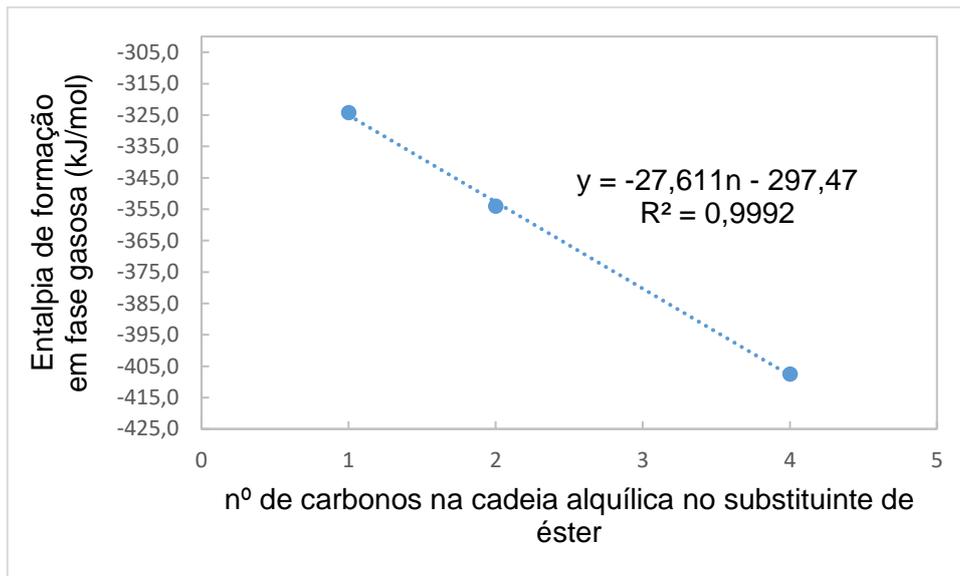


Figura 5.39 – Representação gráfica da entalpia de formação, em fase gasosa, em função do tamanho da cadeia alquílica ramificada do grupo éster, n, para os derivados do hidrocinnamato.

Para o esquema entálpico apresentado na figura 5.40 foram utilizados os resultados computacionais obtidos para o hidrocinnamato de metilo, hidrocinnamato de butilo, hidrocinnamato de isobutilo, 3-metilhidrocinnamato de metilo, 3-hidroxihidrocinnamato de metilo, hidrocinnamato de alilo, hidrocinnamato de benzilo e 3,4-hidroxicinnamato de metilo, juntamente com o resultado obtido via experimental do hidrocinnamato de etilo. Através da comparação dos incrementos entálpicos apresentados na figura 5.40 com os apresentados nas figuras 5.32, 5.34, 5.35, 5.36 e 5.37 para os derivados do antranilato e, especialmente, do cinnamato, é possível observar novamente uma grande consistência.

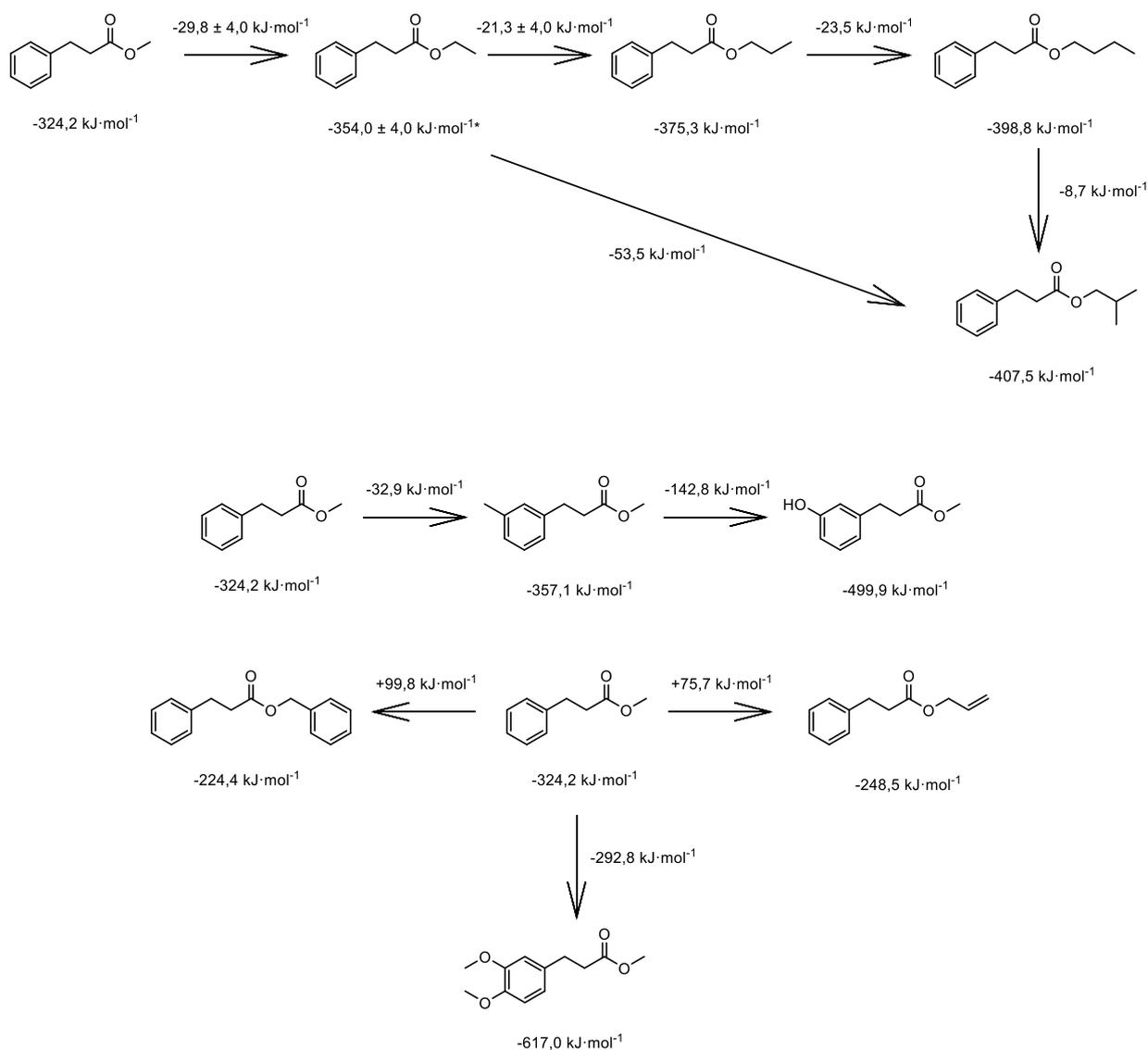


Figura 5.40 – Esquema de incrementos entálpicos para os derivados do hidrocinaamato considerados.

Depois de efetuada a previsão da entalpia de formação, em fase gasosa, para os derivados do hidrocinaamato, também se propôs estimar a entalpia de vaporização através do método desenvolvido por Solomonov et al.²⁵⁶, apresentadas na tabela 5.8. De referir que as entalpias de vaporização de compostos como o hidrocinaamato de isopropilo e hidrocinaamato de isobutilo não foram estimadas, uma vez que as entalpias de vaporização dos respetivos fragmentos alifáticos não se encontram disponíveis na literatura. A entalpia de vaporização do 3,4-hidrocinaamato de metilo também não foi estimada pois o autor refere que este método só é aplicável para compostos que possuem até dois fragmentos alifáticos.

Tabela 5.8 – Entalpias de vaporização estimadas para os derivados do hidrocinnamato e dos fragmentos aromáticos e alifáticos usados para esse efeito, a 298,15 K.

Composto	$\Delta_l^g H_m^o$ (grupo arilo) / kJ·mol ⁻¹	Substituente 1	$\Delta_l^g H_m^o$ (substituente 1) / kJ·mol ⁻¹	Substituente 2	$\Delta_l^g H_m^o$ (substituente 2) / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_l^g H_m^o$ (composto) / kJ·mol ⁻¹
Hidrocinnamato de metilo	28,0	Propanoato de metilo	36,1 ²⁷⁵	-	-	64,1
Hidrocinnamato de propilo	28,0	Propanoato de propilo	43,6 ²⁵⁹	-	-	71,6
Hidrocinnamato de butilo	28,0	Propanoato de butilo	47,5 ²⁶³	-	-	75,5
3-metilhidrocinnamato de metilo	28,0 – 6,8	Propanoato de metilo	36,1 ²⁷⁵	Metano	10,6 ²⁵⁶	67,9
3-hidroxihidrocinnamato de metilo	28,0 – 6,8	Propanoato de metilo	36,1 ²⁷⁵	Água	43,9 ²⁷⁶	101,2

5.9 Energias de Gibbs de formação padrão

A energia de Gibbs molar de formação padrão, $\Delta_f G_m^\circ$, em fase gasosa ou cristalina, de um determinado composto pode ser calculada a partir dos correspondentes valores da entropia molar de formação padrão, $\Delta_f S_m^\circ$, e da entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^\circ$, com base na relação estabelecida na equação 5.8.

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{cr, g}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{cr, g}) - T\Delta_f S_m^\circ(\text{cr, g}) \quad (5.8)$$

Como as entalpias de formação, nas fases cristalinas e gasosa já foram determinadas para os vários compostos estudados (capítulo 4), fica a faltar a quantificação da entropia molar de formação padrão dos mesmos. A entropia molar de formação padrão de uma molécula, na fase gasosa, a 298,15 K, $\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$, pode ser calculada através da equação 5.9, em que $S_m^\circ(\text{g})$ representa a entropia molar padrão absoluta de uma molécula, em fase gasosa, e $\sum S_m^\circ(\text{elementos})$ representa o somatório dos valores da entropia molar padrão dos elementos constituintes da molécula em causa. Os resultados desta propriedade para os vários conformémeros considerados para os compostos estudados podem ser consultados no apêndice A.4.3.

$$\Delta_f S_m^\circ(\text{g}) = S_m^\circ(\text{g}) - \sum S_m^\circ(\text{elementos}) \quad (5.9)$$

Os valores de $S_m^\circ(\text{g})$, a 298,15 K, foram obtidos pelo cálculo de frequências vibracionais através do método B3LYP/6-31G(d) para um fator de escala de 1,0029²⁴⁹. O termo $\sum S_m^\circ(\text{elementos})$ foi calculado a partir dos valores de entropias absolutas padrão descritos na literatura²⁵⁰, a 298,15 K, em que $S_m^\circ(\text{C, grafite}) = 5,740 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 130,680 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205,147 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $S_m^\circ(\text{N}_2, \text{g}) = 191,609 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A entropia molar de formação padrão, em fase cristalina, $\Delta_f S_m^\circ(\text{cr})$, é determinada relacionando a entropia molar de formação padrão, em gasosa, $\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$, com a entropia de sublimação molar padrão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_m^\circ$, a 298,15 K, conforme a equação 5.10. Neste trabalho, a entropia molar de sublimação padrão foi calculada a partir dos resultados da entalpia de sublimação, obtidos de estudos de efusão de Knudsen e

repostas nas 4.22, 4.29 e 4.36, para o 5-metilantranilato de metilo, 5-hidroxiantranilato de metilo e 4,5-dimetoxiantranilato de metilo do capítulo 4, respetivamente.

$$\Delta_f S_m^\circ(\text{cr}) = \Delta_f S_m^\circ(\text{g}) - \Delta_{\text{cr}}^g S_m^\circ \quad (5.10)$$

Na tabela 5.9 são apresentados os resultados obtidos para as entropias molares absolutas e de formação molar padrão, em fases gasosas e cristalinas, a 298,15 K, para os compostos estudados.

Tabela 5.9 – Entropias molares absolutas e de formação padrão, em fases gasosas e cristalina, a 298,15 K, dos compostos estudados.

Composto	$S_m^\circ(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$S_m^\circ(\text{cr})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ(\text{cr})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
Antranilato de metilo	408,59	-526,34	–	–
Antranilato de etilo	438,50	-632,85	–	–
Antranilato de butilo	501,56	-842,63	–	–
Antranilato de benzilo	524,96	-705,77	–	–
3-metilantranilato de metilo	435,98	-635,37	–	–
5-metilantranilato de metilo	449,25	-622,10	242,95	-828,40
5-hidroxiantranilato de metilo	431,92	-605,58	189,82	-847,68
4,5-dimetoxiantranilato de metilo	516,30	-896,62	263,50	-1149,42
<i>Trans</i> -cinamato de metilo	444,31	-471,64	–	–
<i>Trans</i> -cinamato de etilo	474,84	-577,52	–	–
Cinamato de isobutilo	534,26	-790,95	–	–
Cinamato de alilo	497,14	-560,97	–	–
Cinamato de benzilo	554,80	-656,94	–	–
Hidrocinaamato de etilo	497,21	-685,83	–	–

O conhecimento destas propriedades permite-nos calcular as energias de Gibbs de formação molar padrão, em fases cristalinas e gasosa, $\Delta_f G_m^\circ(\text{cr}, \text{g})$, para os vários compostos através da expressão estabelecida em 5.8. Na tabela 5.10 são apresentados os resultados obtidos das propriedades transcritas para os compostos estudados.

Tabela 5.10 – Entalpias de formação molar padrão, entropias formação molar padrão e energias de Gibbs de formação molar padrão, em fases cristalina e gasosa, para os compostos estudados.

Composto	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ(\text{cr})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ(\text{cr})$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹
Antranilato de metilo	–	-283,2 ± 2,9	–	-526,34	–	-126,27
Antranilato de etilo	–	-319,7 ± 0,9	–	-632,85	–	-131,02
Antranilato de butilo	–	-360,3 ± 6,5	–	-842,63	–	-109,07
Antranilato de benzilo	-294,8 ± 3,9	-180,2 ± 7,1	–	-705,77	–	30,23
3-metilantranilato de metilo	–	-322,6 ± 6,5	–	-635,37	–	-133,16
5-metilantranilato de metilo	-409,7 ± 3,0	-314,4 ± 6,7	-828,40	-622,10	-162,71	-128,92
5-hidroxiantranilato de metilo	-575,1 ± 3,7	-459,2 ± 18,3	-847,68	-605,58	-322,36	-278,65
4,5-dimetoxiantranilato de metilo	-691,9 ± 3,3	-583,9 ± 52,2	-1149,42	-896,62	-349,20	-316,57
<i>Trans</i> -cinamato de metilo	-298,9 ± 2,8	-214,9 ± 2,9	–	-471,64	–	-74,28
<i>Trans</i> -cinamato de etilo	–	-249,3 ± 3,0	–	-577,52	–	-77,11
Cinamato de isobutilo	–	-293,2 ± 10,7	–	-790,95	–	-57,38
Cinamato de alilo	–	-111,2 ± 13,5	–	-560,97	–	56,05
Cinamato de benzilo	-217,8 ± 3,9	-107,8 ± 11,6	–	-656,94	–	88,07
Hidrocinamato de etilo	–	-353,6 ± 1,0	–	-685,83	–	-149,12

A equação 5.11 indica outra forma de cálculo para avaliar a energia de Gibbs molar de formação padrão, em fase cristalina, $\Delta_f G_m^\circ(\text{cr})$, subtraindo a energia de Gibbs de sublimação molar padrão, $\Delta_{\text{cr}}^g G_m^\circ$, obtida a partir de resultados do método de efusão de Knudsen, da energia de Gibbs molar de formação padrão, em fase gasosa, para um determinado composto.

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{cr}) = \Delta_f G_m^\circ(\text{g}) - \Delta_{\text{cr}}^g G_m^\circ \quad (5.11)$$

Na tabela 5.11 são apresentados os resultados para as propriedades mencionadas anteriormente.

Tabela 5.11 – Energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão, em fases gasosa e cristalina, a 298,15 K, dos compostos estudados.

Composto	$\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^\circ$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ(\text{cr})$ / kJ·mol ⁻¹
5-metilntranilato de metilo	-128,87	31,7 ± 1,0	-160,6
5-hidroxiantranilato de metilo	-278,64	54,2 ± 1,6	-332,4
4,5-dimetoxiantranilato de metilo	-316,58	52,3 ± 0,8	-368,9

As diferenças observadas para $\Delta_f G_m^\circ(\text{cr})$ para os três compostos apresentados na tabela 5.8 em relação aos valores apresentados na tabela 5.7, em particular para o 5-hidroxiantranilato de metilo e 4,5-dimetoxiantranilato de metilo, devem-se às diferenças existentes entre os resultados computacionais e experimentais de $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$. Estas diferenças sugerem duas possibilidades:

- que o valor de $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, obtido de dados experimentais, poderá ser afetado por um valor de $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$, uma vez que os valores de $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^\circ$ obtidos através da microcalorimetria Calvet e pelo método de efusão de Knudsen são idênticos;

- que os cálculos computacionais poderão ser afetados pela escolha de confórmeros mais estáveis do que as moléculas na realidade são.

Tendo em conta estas possibilidades, os resultados da energia de Gibbs molar de formação padrão que transmitem maior confiança são os apresentados na tabela 5.7, porque são obtidos com base nos valores de $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ obtidos experimentalmente.

A análise da energia de Gibbs molar de formação padrão, nas fases cristalinas e gasosa, permite concluir que a ordem de estabilidade para as moléculas consideradas é: 4,5-dimetoxiantranilato de metilo > 5-hidroxiantranilato de metilo > 5-metilantranilato de metilo, para a fase cristalina, e 4,5-dimetoxiantranilato de metilo > 5-hidroxiantranilato de metilo > 3-metilantranilato de metilo > 5-metilantranilato de metilo > antranilato de etilo > antranilato de metilo > antranilato de butilo > antranilato de benzilo, para a fase gasosa, para os derivados do antranilato, e hidrocínamate de etilo > *trans*-cínamate de etilo > *trans*-cínamate de metilo > cínamate de isobutilo > cínamate de alilo > cínamate de benzilo, para os derivados do cínamate.

Nas figuras 5.41 e 5.42 são apresentados gráficos diagramas que permitem visualizar as contribuições relativas das entalpias e entropias de formação molar padrão, em fase gasosa e cristalina (apresentados na tabela 5.10) para a energia de Gibbs de formação dos compostos estudados. A partir destas, torna-se evidente uma maior contribuição entálpica na estabilidade termodinâmica relativa, com exceção dos antranilato de benzilo, cínamate de alilo e cínamate de benzilo, onde se observam contribuições entrópicas mais significativas. Para ambas as classes de compostos também se verifica que quanto maior for a cadeia alquílica presente no substituinte de éster, maior será a contribuição entrópica.

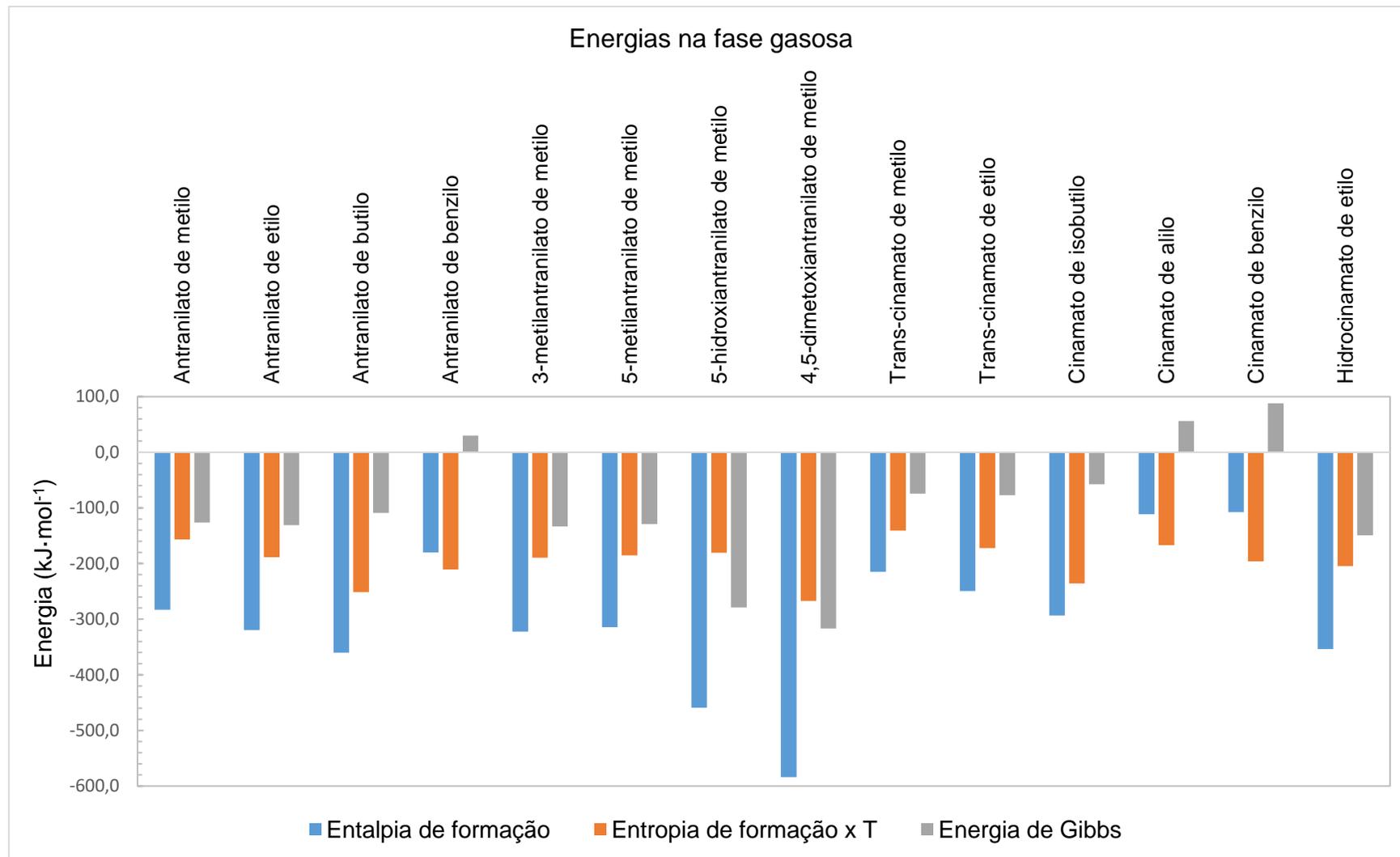


Figura 5.41 – Relação entre entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão, em fase gasosa, a 298,15 K.

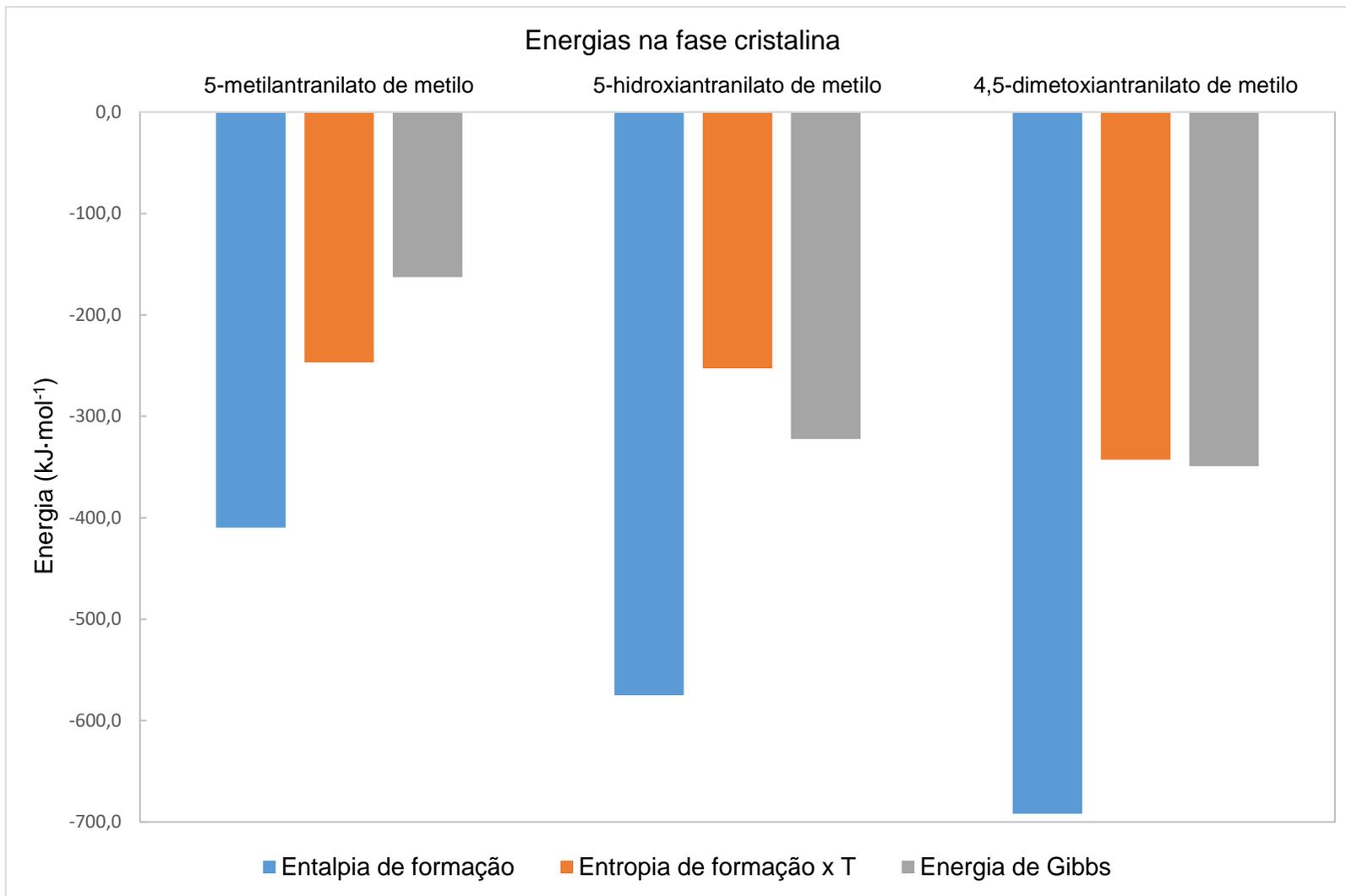


Figura 5.42 – Relação entre entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão, em fase gasosa, a 298,15 K.

6 Conclusão

Este trabalho oferece uma contribuição significativa para o estudo termoquímico e termodinâmico de compostos derivados do antranilato e do cinamato.

O método concebido por Solomonov et al.²⁵⁶ para estimar entalpias de vaporização, a 298,15 K, provou ser eficiente para os compostos estudados, uma vez que os resultados obtidos se assemelham aos obtidos através de determinações experimentais.

Através das entalpias de formação, em fase gasosa, foi possível estudar o efeito de diferentes grupos funcionais para cada uma destas classes de compostos.

O método usado para a realização de cálculos computacionais, G3(MP2)//B3LYP revelou ser adequado para os compostos estudados, tal como foi demonstrado ao longo do trabalho. A partir deste método, também foi possível estimar as entalpias de formação, em fase gasosa, de compostos derivados do hidrocinaamato, para além dos derivados do antranilato e do cinamato que não foram estudados via experimental.

A Apêndice

A.1 Correções de Washburn

Washburn²⁷⁷ tratou em detalhe as correções que devem ser aplicadas aos valores obtidos por calorimetria de bomba de modo a obter a variação de energia interna padrão, ΔU° . Ou seja, estas correções têm como objetivo das condições experimentais às condições padrões.

Inicialmente, estas correções apenas eram aplicadas em compostos que continham na sua estrutura molecular o carbono, hidrogénio e oxigénio, uma vez que se obtinham precisões elevadas para este tipo de compostos. Contudo, com o desenvolvimento das técnicas de determinação de calor por combustão estas correções também foram aplicadas para compostos que continham, adicionalmente, na sua estrutura oxigénio e/ou halogénios na sua constituição.

Originalmente, as correções de Washburn eram aplicadas em reações de combustão realizadas a 20 °C, contudo, hoje em dia estas são realizadas a 25 °C. O que fez com que estas correções fossem ajustadas considerando esta temperatura, por Hubbard, Scott e Waddington.

Neste trabalho, apenas serão apresentadas as correções aplicadas às classes do tipo de compostos estudados, ou seja, compostos orgânicos de estrutura com a estrutura molecular $C_aH_bO_cN_d$. Para isso é preciso ter em consideração todo o processo que ocorre durante um estudo por calorimetria de combustão em bomba estática. A substância, o oxigénio (em excesso), o azoto e a água que são introduzidos na bomba de combustão. Após descarga elétrica, a substância reage com o oxigénio produzindo dióxido de carbono, água e ácido nítrico. O calor libertado pela reação de combustão é medido, originando um aumento de temperatura. Este calor corresponde à variação de energia interna para o processo de bomba propriamente dito. Na prática, esta variação de energia interna é corrigida permitindo obter a variação de energia interna para o processo de bomba isotérmico, ΔU° (PBI).

Contudo, esta não é a propriedade que se deseja obter, mas sim a variação de energia interna mássica de combustão, $\Delta_c U^\circ$.

A reação de combustão é tratada como uma série de processos. O primeiro processo consiste na introdução da substância em estudo, oxigénio, azoto e água nos respetivos estados padrão, na bomba, à temperatura ambiente. Neste processo é possível verificar três fases:

- a fase constituída pela substância condensada (cristalina ou líquida);

- a fase gasosa constituída por oxigénio, azoto e vapor de água
- e a fase líquida constituída por água saturada com oxigénio e azoto dissolvido

O processo seguinte consiste em tratar estes conteúdos iniciais da bomba, nos respetivos estados de equilíbrio, à temperatura ambiente, para os estados de equilíbrio do processo de bomba propriamente dito a T_i . O terceiro processo corresponde ao processo de bomba propriamente dito, no qual os conteúdos iniciais da bomba são convertidos em conteúdos finais, a que está associada uma diferença de temperatura entre T_i e T_f . Aqui são, portanto, consideradas duas fases:

- a fase gasosa que consiste no oxigénio, dióxido de carbono, azoto e vapor de água
- a fase líquida que consiste numa solução aquosa de ácido nítrico saturada com oxigénio, dióxido de carbono e azoto dissolvido.

O processo seguinte consiste em converter os conteúdos finais da bomba, nos seus estados de equilíbrio a T_f , para os respetivos estados de equilíbrio à temperatura ambiente. No processo final, o ácido nítrico é decomposto em azoto, oxigénio e água, adicionalmente o oxigénio, o dióxido de carbono e o azoto são removidos da bomba, antes de serem convertidos aos respetivos estados padrão à temperatura ambiente. A água e o ácido nítrico são removidos da bomba sob a forma de uma solução aquosa de ácido nítrico, a 1 atm.

De notar, que o primeiro e último processos correspondem a processos aos quais serão aplicadas as correções de Washburn. A soma das variações de energia interna para todos estes processos designa-se, portanto, por $\Delta_c U^\circ$.

Hubbard, Scott e Waddington²⁷⁸ consideram que as correções de Washburn não são independentes umas das outras, o que permite alguma ambiguidade na classificação de determinadas correções e incerteza na ordem em que estas devem ser aplicadas. Contudo, esta é ultrapassada através de um tratamento completo, consistente e rigoroso das correções.

Abaixo, estão listadas as considerações na aplicação das correções de Washburn. Primeiro, são apresentadas as correções relativamente às descrições dos estados iniciais e finais do processo de bomba isotérmica, seguido das correções dos fatores energéticos e resultados calorimétricos, e por último, as correções aplicadas nas variações de energia interna.

- Tratamento aplicado aos estados iniciais e finais do processo de bomba isotérmica

As primeiras 12 expressões visam o tratamento da massa molecular, M , massa corrigida, m_c e número de moles, n , dos constituintes do material comburente. O material comburente é definido como o conjunto de materiais submetidos à combustão, isto é, consiste no composto em estudo, no algodão, e num hipotético auxiliar de combustão.

- Determinação da massa molecular do composto, $M(C_aH_bO_cN_d)$:

$$M(C_aH_bO_cN_d) = M(C) \cdot a + M(H) \cdot b + M(O) \cdot c + M(N) \cdot d \quad (1)$$

em que, M corresponde à massa molecular, assumindo os valores:

$$M(C) = 12,0107 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ }^{279}$$

$$M(H) = 1,00794 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ }^{279}$$

$$M(O) = 15,9994 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ }^{279}$$

$$M(N) = 14,0067 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ }^{279}$$

- Correções de massas para o vazio

Composto ($C_aH_bO_cN_d$), $m_c(\text{composto})$

$$m_c(\text{composto}) = m_a \cdot \left[1 + \left(\frac{1}{\rho(\text{composto})} - \frac{1}{\rho_c} \right) \cdot \rho(\text{ar}) \right] \quad (2)$$

em que, $m_c(\text{composto})$, corresponde à massa corrigida do composto, m_a à massa da amostra, $\rho(\text{composto})$ à densidade do composto, ρ_c à densidade do material do peso de calibração de $8,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ e $\rho(\text{ar})$ à densidade do ar de $0,0012 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Dióxido de carbono (CO_2), $m_c(\text{CO}_2, \text{g})$

$$m_c(\text{CO}_2, \text{g}) = m(\text{CO}_2) \cdot \left[1 + \left(\frac{1}{\rho(\text{CO}_2, \text{g})} - \frac{1}{\rho_c} \right) \cdot \rho(\text{ar}) \right] \quad (3)$$

em que, $m_c(\text{CO}_2, \text{g})$, corresponde à massa corrigida de dióxido de carbono, $m(\text{CO}_2)$ à massa de dióxido de carbono recolhida, $\rho(\text{CO}_2, \text{g})$ à densidade do dióxido de carbono

na fase gasosa, que corresponde a $1,977 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,²⁸⁰ ρ_c à densidade do material do peso de calibração de $8,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $\rho(\text{ar})$ à densidade do ar de $0,0012 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Melinex ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$), $m_c(\text{melinex})$

$$m_c(\text{melinex}) = m_{\text{melinex}} \cdot \left\{ \left[1 + \left(\frac{1}{\rho(\text{melinex})} - \frac{1}{\rho_c} \right) \cdot \rho(\text{ar}) \right] - f_{\text{H}_2\text{O}} \right\} \quad (4)$$

Em que, $m_c(\text{melinex})$, corresponde à massa corrigida de melinex, m_{melinex} à massa de melinex, $\rho(\text{melinex})$ à densidade de melinex, que corresponde a $1,38 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,²⁸¹ ρ_c à densidade do material do peso de calibração de $8,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\rho(\text{ar})$ à densidade do ar de $0,0012 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $f_{\text{H}_2\text{O}}$ ao fator de correção para a presença de água $0,0032$.

Ácido benzóico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$), $m_c(\text{ácido benzoico})$

$$m_c(\text{ácido benzoico}) = m_{\text{ácido benzoico}} \cdot \left[1 + \left(\frac{1}{\rho(\text{ácido benzoico})} - \frac{1}{\rho_c} \right) \cdot \rho(\text{ar}) \right] \quad (5)$$

em que, $m_c(\text{ácido benzoico})$, corresponde à massa corrigida de ácido benzoico, $m_{\text{ácido benzoico}}$ à massa de ácido benzoico, $\rho(\text{ácido benzoico})$ à densidade de ácido benzoico, que corresponde a $1,320 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,²⁸² ρ_c à densidade do material do peso de calibração de $8,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $\rho(\text{ar})$ à densidade do ar de $0,0012 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Óleo (hexadecano anidro - $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$)

$$m_c(\text{óleo}) = m_{\text{óleo}} \cdot \left\{ \left[1 + \left(\frac{1}{\rho(\text{óleo})} - \frac{1}{\rho_c} \right) \cdot \rho(\text{ar}) \right] - f_{\text{H}_2\text{O}} \right\} \quad (6)$$

em que, $m_c(\text{óleo})$, corresponde à massa corrigida de óleo, $m_{\text{óleo}}$ à massa de óleo obtida, $\rho(\text{óleo})$ à densidade de óleo, que corresponde a $0,773 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,²⁸³ ρ_c à densidade do material do peso de calibração de $8,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\rho(\text{ar})$ à densidade do ar de $0,0012 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $f_{\text{H}_2\text{O}}$ ao fator de correção para a presença de água $0,00005$.

Algodão ($\text{CH}_{1,686}\text{O}_{0,843}$)

$$m_c(\text{algodão}) = m_{\text{algodão}} \cdot \left[1 + \left(\frac{1}{\rho(\text{algodão})} - \frac{1}{\rho_c} \right) \cdot \rho(\text{ar}) \right] \quad (7)$$

em que, $m_c(\text{algodão})$, corresponde à massa corrigida de óleo, $m_{\text{óleo}}$ à massa de algodão, $\rho(\text{algodão})$ à densidade de algodão, que corresponde a $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, ρ_c à densidade do peso de calibração de $8,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\rho(\text{ar})$ à densidade do ar de $0,0012 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $f_{\text{H}_2\text{O}}$ ao fator de correção para a presença de água 0,0032.

- Número de moles do composto, $n(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d)$

$$n(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d) = \frac{m_c(\text{composto})}{M(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d)} \quad (8)$$

- Número de moles de melinex, $n(\text{melinex})$

$$n(\text{melinex}) = \frac{m_c(\text{melinex})}{M(\text{melinex})} \quad (9)$$

No qual, $M(\text{melinex})$ corresponde a $192,1681 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Número de moles do ácido benzoico, $n(\text{ácido benzoico})$

$$n(\text{ácido benzoico}) = \frac{m_c(\text{ácido benzoico})}{M(\text{ácido benzoico})} \quad (10)$$

No qual, $M(\text{ácido benzoico})$ corresponde a $122,1213 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Número de moles do óleo, $n(\text{óleo})$

$$n(\text{óleo}) = \frac{m_c(\text{óleo})}{M(\text{C}) + M(\text{H}) \times \text{fórmula empírica do óleo}} \quad (11)$$

no qual, $M(\text{óleo})$ corresponde a $122,1213 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A fórmula empírica do óleo é $\text{CH}_{2,125}$.

- Número de moles do algodão, $n(\text{algodão})$

$$n(\text{algodão}) = \frac{m_c(\text{algodão})}{M(\text{algodão})} \quad (12)$$

As expressões compreendidas entre as fórmulas 13 e 18, definem o número de moles de cada elemento do material comburente, tal como a massa e massa molar, e ainda a quantidade de substância do material comburente.

- Número de moles total de carbono, $n(\text{C})$

$$n(\text{C}) = n^\circ \text{ de C no composto} \cdot n(\text{composto}) + 10 \cdot n(\text{melinex}) + 7 \cdot n(\text{ácido benzoico}) + n(\text{óleo}) + n(\text{algodão}) \quad (13)$$

- Número de moles total de hidrogénio, $n(\text{H})$

$$n(\text{H}) = n^\circ \text{ de H no composto} \cdot n(\text{composto}) + 8 \cdot n(\text{melinex}) + 6 \cdot n(\text{ácido benzoico}) + 2,125 \cdot n(\text{óleo}) + 1,686 \cdot n(\text{algodão}) \quad (14)$$

- Número de moles total de oxigénio, $n(\text{O})$

$$n(\text{O}) = n^\circ \text{ de O no composto} \cdot n(\text{composto}) + 4 \cdot n(\text{melinex}) + 2 \cdot n(\text{ácido benzoico}) + 0,843 \cdot n(\text{algodão}) \quad (15)$$

- Número de moles total de azoto, $n(\text{N})$

$$n(\text{N}) = n^\circ \text{ de N no composto} \cdot n(\text{composto}) \quad (16)$$

- Massa do material comburente, $m(\text{material comburente})$

$$m(\text{material comburente}) = m(\text{composto}) + m(\text{auxiliar de combustão}) + m(\text{algodão}) \quad (17)$$

- Massa molar do material comburente, $M(\text{material comburente})$

$$M(\text{material comburente}) = M(\text{C}) \cdot n^{\circ}(\text{C}) + M(\text{H}) \cdot n^{\circ}(\text{H}) + M(\text{O}) \cdot n^{\circ}(\text{O}) + M(\text{N}) \cdot n^{\circ}(\text{N}) \quad (18)$$

- Número de moles do material comburente, $n(\text{material comburente})$

$$n(\text{material comburente}) = \frac{m(\text{material comburente})}{M(\text{material comburente})} \quad (19)$$

As próximas 5 equações (20 a 24), ajustam a capacidade calorífica, C_p , do composto, dependendo do seu estado físico, e a massa de dióxido de carbono recolhido após a combustão, m_c (teórica do composto com base no CO_2).

- Correção do calor específico, C_p

$$C_p(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d, \text{l}) = \frac{a \cdot 13,08 + b \cdot 9,20 + c \cdot 30,19 + d \cdot 16,00}{M(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d)} \quad (20)$$

$$C_p(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d, \text{cr}) = \frac{a \cdot 10,89 + b \cdot 7,56 + c \cdot 13,42 + d \cdot 18,74}{M(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d)} \quad (21)$$

- Influência no dióxido de carbono recolhido

Massa teórica do composto com base no dióxido de carbono recolhido, m (teórica do composto com base no CO_2)

$$m(\text{composto com base no } \text{CO}_2) = m(\text{CO}_2) - m(\text{melinex}) \cdot 2,290156 + m(\text{ácido benzoico}) \cdot 2,522627 + m(\text{algodão}) \cdot 1,618139 + m(\text{óleo}) \cdot 3,109646 \quad (22)$$

- Correção a utilizar quando se verifica a formação de carbono, t_c (formação de carbono)

$$n_c(\text{formação de carbono}) = \frac{\frac{m(\text{teórica do composto com base no } \text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} + \frac{m(\text{carbono formado})}{M(\text{C})}}{n^{\circ} \text{ carbonos do composto em estudo}} \quad (23)$$

No qual $M(\text{CO}_2)$ corresponde a $44,0095 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Massa do composto com base no dióxido de carbono corrigida,
 $m_c(\text{composto com base no CO}_2)$

$$m_c(\text{composto com base no CO}_2) = n_c(\text{formação de carbono}) \cdot M(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d) \quad (24)$$

Entre as expressões 25 a 31, é realizado o tratamento das quantidades de oxigénio, azoto e água na bomba, e ainda a sua distribuição entre as fases gasosa e líquida, no estado inicial. À excepção dos cálculos estequiométricos, o azoto é tratado como se fosse oxigénio, uma vez que estes gases têm propriedades físicas similares, a fração molar do azoto presente na bomba é pequena, e os erros deste tratamento, no estado inicial, são compensados pelos erros do mesmo tratamento no estado final, uma vez que a quantidade de azoto é praticamente o mesmo em ambos os estados.

- Volume inicial da mistura gasosa de oxigénio, azoto e vapor de água,
 $V_i(\text{mist. gas.})$

$$V_i(\text{mist. gas.}) = V_{\text{bomba}} - \frac{V_{\text{H}_2\text{O bomba}}}{1000 \cdot \rho(\text{H}_2\text{O})} - \frac{m(\text{composto})}{1000 \cdot \rho(\text{composto})} - \frac{m(\text{melinex})}{1000 \cdot \rho(\text{melinex})} - \frac{m(\text{ácido benzoico})}{1000 \cdot \rho(\text{ácido benzoico})} - \frac{m(\text{óleo})}{1000 \cdot \rho(\text{óleo})} \quad (25)$$

Em que, V_{bomba} corresponde ao volume interno da bomba, cuja capacidade é de $0,342 \text{ dm}^3$, $V_{\text{H}_2\text{O bomba}}$ à quantidade de 1 cm^3 introduzida na base da bomba e $\rho(\text{H}_2\text{O})$ corresponde a $0,9970 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

A concentração de vapor de água saturada na fase gasosa a várias pressões, $c_{\text{H}_2\text{O}}$, pode ser definida pela equação $c_{\text{H}_2\text{O}} = C_0 + \alpha P_i(\text{mist. gas.})$. O termo C_0 corresponde à concentração de vapor de água saturada na ausência de outros gases e P à pressão de outro gás, que, para a faixa de pressões em interesse, não difere de forma significativa da pressão total.

- Número de moles de água na fase gasosa, $n_i(\text{H}_2\text{O, g})$

$$n_i(\text{H}_2\text{O, g}) = \frac{[C_0 + \alpha P_i(\text{mist. gas.})]V_i(\text{mist. gas.})}{M(\text{H}_2\text{O})} \quad (26)$$

Em que, para uma pressão inicial de oxigénio, $P_i(\text{mist. gas.})$, de 30 atm, C_0 e α correspondem a $0,02304 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ²⁷⁸ e α a $0,0008 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$ ²⁷⁸, respetivamente, e $M(\text{H}_2\text{O})$ corresponde a $18,0153 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Número de moles de água em fase líquida, $n_i(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$

$$n_i(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = n_i(\text{H}_2\text{O total}) - n_i(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \quad (27)$$

Em que, $n_i(\text{H}_2\text{O total})$ é definido pela expressão:

$$n_i(\text{H}_2\text{O total}) = \frac{\rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} \quad (28)$$

A equação $PV = nRT [1 - (890 - 11,3T_{\text{ign}})10^{-6}]$, em que T_{ign} corresponde à temperatura de ignição em °C, corrige os resultados PVT do oxigénio para temperaturas compreendidas entre os 298,15 K e 303,15 K, e a pressões compreendidas entre 20 atm e 40 atm. Esta equação aplica-se à fase gasosa, permite tratar o azoto como se fosse oxigénio e considera-se que a concentração de vapor de água é demasiado pequena para afetar o comportamento PVT de forma significativa. Desta forma é possível calcular o:

- Número de moles da mistura gasosa no estado inicial, $n_i(\text{gás})$

$$n_i(\text{mist. gas.}) = \frac{P_i(\text{mist. gas.}) \cdot V_i(\text{mist. gas.})}{R \cdot (25,0 + 273,15) \cdot [1 - (890 - 11,3 \cdot 25,0)10^{-6} \cdot P_i(\text{mist. gas.})]} \quad (29)$$

Em que, R corresponde a $0,082057338 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Para calcular a quantidade de oxigénio e azoto, na fase gasosa, diluídos na água recorre-se ao valor limitante da solubilidade do oxigénio em água:

- Número de moles de oxigénio e azoto dissolvidos em água, $n_i(\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ diss})$

$$n_i(\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ diss}) = [(0,01807 \cdot K^*(\text{O}_2)) - (P_i(\text{O}_2) - 30) \cdot 0,0000000542] \cdot n_i(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot [P_i(\text{mist. gas.}) - P_i(\text{H}_2\text{O}, \text{g})] \quad (30)$$

Em que, $K^*(O_2)$ corresponde ao número de moles de oxigénio dissolvido num litro de água por atmosfera de oxigénio e corresponde a $0,00117 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$, a 25 °C e a 30 atm, $P_i(\text{H}_2\text{O vapor})$ corresponde à pressão de vapor de água parcial a 25 °C que corresponde a 0,03 atm.

- Número total de moles de oxigénio e azoto, $n_i(O_2 + N_2 \text{ total})$

$$n_i(O_2 + N_2 \text{ total}) = n_i(\text{mist. gas.}) - n_i(\text{H}_2\text{O, g}) + n_i(O_2 + N_2 \text{ total}) \quad (31)$$

A partir da expressão 32 até à 64 são tratados os componentes presentes no estado final do processo de bomba isotérmico e a distribuição dos mesmos nas fases gasosa e aquosa. Considera-se que o material comburente reagiu com o oxigénio, e que através de uma reação paralela, houve formação de ácido nítrico, HNO_3 .

- Número de moles de água líquida no estado final, $n_f(\text{H}_2\text{O, l})$

$$n_f(\text{H}_2\text{O, l}) = \frac{\rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} + \frac{n(\text{H})}{2} - \frac{n(\text{HNO}_3)}{2} - n_f(\text{H}_2\text{O, g}) \quad (32)$$

Contudo, o último termo ainda não é conhecido, por isso considera-se a substituição de $n_f(\text{H}_2\text{O, g})$ por $n_i(\text{H}_2\text{O, g})$. A validade desta abordagem pode ser verificada depois de efetuado o cálculo da expressão 64.

- Massa da solução final, $m_f(\text{solução final})$

$$m_f(\text{solução final}) = M(\text{H}_2\text{O}) \cdot n_f(\text{H}_2\text{O, l}) + M(\text{HNO}_3) \cdot n_f(\text{HNO}_3) \quad (33)$$

Em que, $n_f(\text{HNO}_3)$ é determinado através de uma titulação ácido-base.

- Concentração percentual de ácido nítrico, $\%(m/m) (\text{HNO}_3)$

$$\%(m/m) (\text{HNO}_3) = \frac{M(\text{HNO}_3) \cdot n_f(\text{HNO}_3)}{m_f(\text{solução})} \quad (34)$$

- Densidade da solução final, $\rho_f(\text{solução final})$

$$\rho_f(\text{solução final}) = \rho_0 + 0,0054 \cdot \%(m/m) (\text{HNO}_3) \quad (35)$$

Em que ρ_0 representa a densidade de água pura a 25 °C como 0,9970 g·cm⁻³.

- Volume da solução final, $V_f(\text{solução final})$

$$V_f(\text{solução final}) = \frac{m_f(\text{solução final})}{1000 \cdot \rho(\text{solução final})} \quad (36)$$

- Concentração de ácido nítrico, $c(\text{HNO}_3)$

$$c(\text{HNO}_3) = \frac{n_f(\text{HNO}_3)}{V_f(\text{solução final})} \quad (37)$$

- Volume final de gás, $V_f(\text{gás})$

$$V_f(\text{mist. gas.}) = V(\text{bomba}) - V_f(\text{solução final}) \quad (38)$$

- Número de moles de dióxido de carbono calculado por estequiometria no processo de combustão, $n_f(\text{CO}_2, \text{total})$

$$n_f(\text{CO}_2, \text{total}) = n(\text{C}) \quad (39)$$

A constante de solubilidade de dióxido de carbono na solução final é conhecida através de uma representação gráfica, que resulta na equação 40.

- Constante de solubilidade de dióxido de carbono, $K(\text{CO}_2)$

$$K(\text{CO}_2) = 0,00000446 \cdot x(\text{CO}_2) \text{ estimado}^2 + 0,000967054 \cdot x(\text{CO}_2) \text{ estimado} + 0,03404107 \quad (40)$$

Em que a concentração de dióxido de carbono estimado, $x(\text{CO}_2) \text{ estimado}$, define-se por:

$$x(\text{CO}_2) \text{ estimado} = \frac{n(\text{CO}_2, \text{ total})}{n_i(\text{mist. gas.})} \quad (41)$$

No cálculo do número de moles de dióxido de carbono dissolvido na fase gasosa é necessário ter em conta a fugacidade de dióxido de carbono na presença de oxigénio e a pressão total na fase aquosa.

Para isso, é conveniente tratar o dióxido de carbono e o oxigénio como gases ideais e, desta forma, usar uma constante de solubilidade de dióxido de carbono fictícia, $K^*(\text{CO}_2)$, que inclui correções para a fugacidade e pressão total.

- Fator $D(\text{CO}_2)$ – fator de correção da constante de solubilidade de dióxido de carbono

Este fator pode assumir valores distintos dependendo da pressão gasosa final, $P_f(\text{gás})$, que é definido pela expressão 62.

Para $P_f(\text{gás}) = 25 \text{ atm}$

$$D(\text{CO}_2) = 0,05 \cdot (x(\text{CO}_2) \text{ estimado})^2 - 0,17 \cdot x(\text{CO}_2) \text{ estimado} + 0,8935 \quad (42)$$

Para $P_f(\text{gás}) = 30 \text{ atm}$

$$D(\text{CO}_2) = 0,05 \cdot (x(\text{CO}_2) \text{ estimado})^2 - 0,195 \cdot x(\text{CO}_2) \text{ estimado} + 0,873 \quad (43)$$

Para $P_f(\text{gás}) = 35 \text{ atm}$

$$D(\text{CO}_2) = 0,05 \cdot (x(\text{CO}_2) \text{ estimado})^2 - 0,22 \cdot x(\text{CO}_2) \text{ estimado} + 0,8535 \quad (44)$$

- Constante da solubilidade fictícia de dióxido de carbono, $K^*(\text{CO}_2)$

$$K^*(\text{CO}_2) = D(\text{CO}_2) \cdot K(\text{CO}_2) \quad (45)$$

- Número de moles de dióxido de carbono dissolvido, $n_f(\text{CO}_2 \text{ dissol.})$

$$n_f(\text{CO}_2 \text{ dissol.}) = \frac{\frac{R \cdot (25,0 + 273,15) \cdot K^*(\text{CO}_2) \cdot V_f(\text{solução final})}{V_f(\text{mist. gas.})}}{1 + \frac{R \cdot (25,0 + 273,15) \cdot K^*(\text{CO}_2) \cdot V_f(\text{solução final})}{V_f(\text{mist. gas.})}} \quad (46)$$

$n_f(\text{CO}_2 \text{ total})$

- Número de moles de dióxido de carbono gasoso, $n_f(\text{CO}_2, \text{ g})$

$$n_f(\text{CO}_2, \text{ g}) = n_f(\text{CO}_2 \text{ total}) - n_f(\text{CO}_2 \text{ dissolvido}) \quad (47)$$

- Número total de moles de oxigénio e azoto no estado final, $n_f[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{total}]$

$$n_f[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{total}] = n_i[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{total}] - n^\circ \text{ de mol C} - \frac{n^\circ \text{ mol H}}{2} + \frac{3 \cdot n^\circ \text{ mol O}}{2} + \frac{7}{4} \cdot n_f(\text{HNO}_3) \quad (48)$$

A solubilidade de oxigénio na solução final é determinada através de representações gráficas, que resultam nas equações 49 ou 50.

- Constante de solubilidade de oxigénio, $K(\text{O}_2)$

Se $\frac{c(\text{HNO}_3)}{2}$ estiver entre os 0 e 2 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-3}$:

$$K(\text{O}_2) = [-0,14 \cdot \left(\frac{c(\text{HNO}_3)}{2}\right)^3 + 0,62571 \cdot \left(\frac{c(\text{HNO}_3)}{2}\right)^2 - 1,83643 \cdot \frac{c(\text{HNO}_3)}{2} + 12,59786] \cdot 0,0001 \quad (49)$$

Se $\frac{c(\text{HNO}_3)}{2}$ estiver entre os 2 e 4 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-3}$:

$$K(\text{O}_2) = [0,06667 \cdot \left(\frac{c(\text{HNO}_3)}{2}\right)^3 - 0,52571 \cdot \left(\frac{c(\text{HNO}_3)}{2}\right)^2 + 0,43762 \cdot \frac{c(\text{HNO}_3)}{2} + 11,00343] \cdot 0,0001 \quad (50)$$

- Fator $D(\text{O}_2)$ – fator de correção da constante de solubilidade de oxigénio

Este fator pode assumir valores distintos dependendo da pressão gasosa final, $P_f(\text{gás})$.

Para $P_f(\text{gás}) = 25 \text{ atm}$

$$D(\text{O}_2) = 0,05 \cdot (x(\text{CO}_2) \text{ estimado})^2 - 0,055 \cdot x(\text{CO}_2) \text{ estimado} + 0,9395 \quad (51)$$

Para $P_f(\text{gás}) = 30 \text{ atm}$

$$D(\text{O}_2) = 0,05 \cdot (x(\text{CO}_2) \text{ estimado})^2 - 0,065 \cdot x(\text{CO}_2) \text{ estimado} + 0,928 \quad (52)$$

Para $P_f(\text{gás}) = 35 \text{ atm}$

$$D(\text{O}_2) = 0,05 \cdot (x(\text{CO}_2) \text{ estimado})^2 - 0,075 \cdot x(\text{CO}_2) \text{ estimado} + 0,9165 \quad (53)$$

- Constante da solubilidade fictícia de oxigénio, $K^*(\text{O}_2)$

$$K^*(\text{O}_2) = D(\text{O}_2) \cdot K(\text{O}_2) \quad (54)$$

- Número de moles de oxigénio e azoto dissolvidos no estado final, $n_f(\text{O}_2 + \text{N}_2, \text{diss})$

$n_f(\text{O}_2 + \text{N}_2, \text{diss}) =$

$$\frac{R \cdot (25,0+273,15) \cdot K^*(\text{O}_2) \cdot V_f(\text{solução final})}{V_f(\text{gás})} \cdot n_f(\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ total}) \quad (55)$$

$$1 + \frac{R \cdot (25,0+273,15) \cdot K^*(\text{O}_2) \cdot V_f(\text{solução final})}{V_f(\text{gás})}$$

- Número de moles de oxigénio e azoto gasoso, no estado final, $n_f(\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ gasoso})$

$$n_f(\text{O}_2 + \text{N}_2, \text{g}) = n_f(\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ total}) - n_f(\text{O}_2 + \text{N}_2, \text{diss}) \quad (56)$$

- Número de moles de gás, no estado final, $n_f(\text{mist. gas.})$

$$n_f(\text{mist. gas.}) = n_f(\text{O}_2 + \text{N}_2, \text{g}) + n_f(\text{CO}_2, \text{g})$$

$$+ n_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + \frac{n^\circ \text{ mol N} - n(\text{HNO}_3)}{2} \quad (57)$$

Em que, $n_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ serve como aproximação de $n_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$.

- Fração molar de dióxido de carbono numa mistura, $x(\text{CO}_2)$

$$x(\text{CO}_2) = \frac{n_f(\text{CO}_2, \text{g})}{n_f(\text{mist. gas.})} \quad (58)$$

- Fração molar de oxigénio e azoto numa mistura gasosa, $x(\text{O}_2 + \text{N}_2, \text{g})$

$$x(\text{O}_2 + \text{N}_2, \text{g}) = \frac{n_f(\text{O}_2 + \text{N}_2, \text{g})}{n_f(\text{mist. gas.})} \quad (59)$$

- Fração molar de azoto numa mistura gasosa, $x(\text{N}_2, \text{g})$

$$x(\text{N}_2, \text{g}) = \frac{\frac{n^\circ \text{ mol N} - n(\text{HNO}_3)}{2}}{n_f(\text{mist. gas.})} \quad (60)$$

Wasburn desenvolveu uma equação para μ^{277} na equação de estado, $PV = nRT(1 - \mu P)$, para misturas de oxigénio e dióxido de carbono em função de $x(\text{CO}_2)$. Apesar desta equação ter sido formulada para a temperatura de 20 °C, esta pode ser também utilizada para temperaturas de 25 °C e 30 °C sem perdas de precisão significativas.

- Fator $\mu(\text{O}_2)$ – fator de correção da pressão de oxigénio

$$\mu_f(\text{mist. gas.}) = \mu(\text{O}_2) \cdot \{1 + 3,21 \cdot x(\text{CO}_2) \cdot [1 + 1,33 \cdot x(\text{CO}_2)]\} \quad (61)$$

Em que, $\mu(\text{O}_2)$ corresponde a $(890 - 11,3 \cdot 25,0) \cdot 10^{-6}$.

- Pressão da mistura gasosa final, $P_f(\text{mist. gas.})$

$$P_f(\text{mist. gas.}) = \frac{1}{\frac{V_f(\text{mist. gas.})}{R \cdot (25,0 + 273,15) \cdot V_f(\text{gás})} + \mu_f(\text{mist. gas.})} \quad (62)$$

A relação entre a pressão de vapor de água e a solução de ácido nítrico, g, é obtida através de uma representação gráfica.

- Relação entre a pressão de vapor de água e a solução de ácido nítrico, g

$$g = 0,00000659259 \cdot (\% (m/m) (\text{HNO}_3))^3 + 0,0000936508 \cdot (\% (m/m) (\text{HNO}_3))^2 + 0,00589868 \cdot (\% (m/m) (\text{HNO}_3)) + 1,00001 \quad (63)$$

A concentração de vapor de água saturada na fase gasosa a várias pressões, $c_{\text{H}_2\text{O}}$, pode ser definida pela equação $c_{\text{H}_2\text{O}} = C_0 + \alpha P_i(\text{mist. gas.})$. O termo C_0 corresponde à concentração de vapor de água saturada na ausência de outros gases. P é a pressão de outro gás, que, para a faixa de pressões em interesse, não difere significativamente da pressão total.

- Número de moles de vapor de água na fase gasosa, $n_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$

$$n_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \frac{g \cdot [C_0 + \{\alpha(\text{O}_2) + [\alpha(\text{CO}_2) - \alpha(\text{O}_2)] \cdot x(\text{CO}_2)\} \cdot P_f(\text{mist. gas.})] \cdot V_f(\text{mist. gas.})}{M(\text{H}_2\text{O})} \quad (64)$$

No qual os valores de C_0 e $\alpha(\text{CO}_2)$ são os mesmos ao anteriormente referidos na expressão 26, e $\alpha(\text{O}_2)$ corresponde a $0,00048 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Fatores energéticos e resultados calorimétricos

- Coeficiente de pressão de energia da solução final, $\frac{dU}{dP}$ (solução final),

$$\frac{dU}{dP}(\text{solução final}) = (-0,0000000207407 \cdot (\% (m/m) (\text{HNO}_3))^3 + 0,00000134921 \cdot (\% (m/m) (\text{HNO}_3))^2 - 0,000093608 \cdot (\% (m/m) (\text{HNO}_3)) - 0,00186079) \cdot c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \quad (65)$$

Em que $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ corresponde à capacidade calorífica da água, $4,184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- Variação na energia interna para diluição de HNO_3 , $\Delta U(\text{HNO}_3, \text{dil})$

Para $\% < 0,3$

$$\Delta U(\text{HNO}_3, \text{dil}) = (-6000 \cdot (\% (m/m) (\text{HNO}_3))^3 + 3850 \cdot (\% (m/m) (\text{HNO}_3))^2 - 885 \cdot (\% (m/m) (\text{HNO}_3)) + 102) \cdot c_p(\text{H}_2\text{O}) \quad (66)$$

Para $0,3 < \% < 0,6$

$$\Delta U(\text{HNO}_3, \text{dil}) = (-166,6667 \cdot (\%(\text{m/m}) (\text{HNO}_3))^3 + 300 \cdot (\%(\text{m/m}) (\text{HNO}_3))^2 - 228,3333 \cdot ((\%(\text{m/m}) (\text{HNO}_3) + 67) \cdot c_p(\text{H}_2\text{O})) \quad (67)$$

Para $0,6 < \% < 1,5$

$$\Delta U(\text{HNO}_3, \text{dil}) = (-15,0794 \cdot (\%(\text{m/m}) (\text{HNO}_3))^3 + 61,1905 \cdot (\%(\text{m/m}) (\text{HNO}_3))^2 - 103,3492 \cdot ((\%(\text{m/m}) (\text{HNO}_3)) + 45,2381) \cdot c_p(\text{H}_2\text{O})) \quad (68)$$

Para $1,5 < \% < 3,5$

$$\Delta U(\text{HNO}_3, \text{dil}) = (-1,3333 \cdot (\%(\text{m/m}) (\text{HNO}_3))^4 + 13,3333 \cdot (\%(\text{m/m}) (\text{HNO}_3))^3 - 45,6667 \cdot (\%(\text{m/m}) (\text{HNO}_3))^2 + 53,6667 \cdot ((\%(\text{m/m}) (\text{HNO}_3) + 39) \cdot c_p(\text{H}_2\text{O})) \quad (69)$$

Para $3,5 < \% < 15$

$$\Delta U(\text{HNO}_3, \text{dil}) = (-0,07991 \cdot (\%(\text{m/m}) (\text{HNO}_3))^3 + 1,8373 \cdot (\%(\text{m/m}) (\text{HNO}_3))^2 - 12,5755 \cdot ((\%(\text{m/m}) (\text{HNO}_3)) + 14,0669) \cdot c_p(\text{H}_2\text{O})) \quad (70)$$

Para $15 < \% < 30$

$$\Delta U(\text{HNO}_3, \text{dil}) = (-0,78 \cdot (\%(\text{m/m}) (\text{HNO}_3))^2 + 13,9 \cdot ((\%(\text{m/m}) (\text{HNO}_3)) + 92) \cdot c_p(\text{H}_2\text{O})) \quad (71)$$

- Correção da constante de calibração, k_{cal}

$$k_{\text{cal}} = [m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{calorímetro}) - m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{referência calorímetro})] \cdot c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \varepsilon_{\text{cal}} \quad (72)$$

- Equivalente energético inicial, ε_i

$$\begin{aligned} \varepsilon_i = & C_V(\text{O}_2, \text{g}) \cdot n_i(\text{O}_2 + \text{N}_2)_{\text{total}} + c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot V_{\text{H}_2\text{O bomba}} + \\ & C_V(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \cdot n_i(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + c_p(\text{composto}) \cdot m_c(\text{composto}) + c_p(\text{melinex}) \cdot \\ & m_c(\text{melinex}) + c_p(\text{ácido benzoico}) \cdot m_c(\text{ácido benzoico}) + c_p(\text{algodão}) \cdot \\ & m_c(\text{algodão}) + c_p(\text{óleo}) \cdot m_c(\text{óleo}) + \\ & c_p(\text{cadinho de platina}) \cdot m(\text{cadinho de platina}) \end{aligned} \quad (73)$$

Em que, $C_V(O_2)$ corresponde a $21,154 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $c_p(H_2O, l)$ a $4,184 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_V(H_2O, g)$ corresponde a $2301,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $c_p(\text{melinex}) = c_p(\text{ácido benzoico}) = 1,2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $c_p(\text{algodão})$ a $1,67 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $c_p(\text{óleo})$ a $2,21 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $c_p(\text{cadinho de platina})$ a $0,136 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

- Equivalente energético final, \mathcal{E}_f

$$\mathcal{E}_f = C_V(O_2, g) \cdot n_f(O_2 + N_2)_{\text{total}} + C_V(CO_2, g) \cdot n(C) + c_p(\text{solução final}) \cdot m(\text{solução final}) + C_V(H_2O, g) \cdot n_f(H_2O, g) + c_p(\text{cadinho de platina}) \cdot m(\text{cadinho de platina}) \quad (74)$$

Em que, $C_V(CO_2, g)$ corresponde a $30,338 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $c_p(\text{solução final})$ corresponde à expressão $(-0,000002404 \cdot [1,3 \cdot (\%(\text{m/m}) (HNO_3))])^3 + 0,0001189 \cdot [1,3 \cdot (\%(\text{m/m}) (HNO_3))]^2 - 0,009303 \cdot 1,3 \cdot (\%(\text{m/m}) (HNO_3)) + 0,997) \cdot C_{H_2O}$, e $m(\text{solução final})$ corresponde a $(m(HNO_3) + M(H_2O) \cdot n_f(H_2O \text{ gás}))$.

- Energia de ignição, $\Delta U(\text{ign})$

$$\Delta U(\text{ign}) = -\frac{1}{2} C \cdot (V_f^2 - V_i^2) \quad (75)$$

Em que C corresponde a $1400 \times 10^{-6} \text{ F}$.

- Tratamento aplicado às variações de energia interna

De modo a auxiliar, nos cálculos de variação de energia interna, considera-se que a reação de combustão um procedimento composto uma série de passos.

1º passo: a quantidade de substância de água líquida no seu estado padrão à temperatura referência, $n_i(H_2O, g)$, é descomprimida desde 1 atm até à sua pressão de saturação à temperatura referência, $P_{\text{sat}}(H_2O)$, e é, posteriormente, descomprimida ao à fase gasosa a uma pressão negligenciável. A variação da sua energia interna é:

$$n_i(H_2O, g) \cdot \{ \Delta U(H_2O, l)]_1^{P_{\text{sat}}(H_2O)} + \Delta_i^g U(H_2O) + \Delta_i^g U(H_2O)]_{P_{\text{sat}}(H_2O)}^0 \}$$

Contudo, os dois termos de descompressão são negligenciáveis, sendo apenas preciso considerar o termo de vaporização na forma computacional.

- Energia de vaporização da água, no estado inicial, $\Delta_i^g U_i(\text{H}_2\text{O})$

$$\Delta U_i(\text{H}_2\text{O}, g) = \Delta U(\text{H}_2\text{O}, g) \cdot n_i(\text{H}_2\text{O}, g) \quad (76)$$

Em que, $\Delta U(\text{H}_2\text{O}, g)$ corresponde a $41514 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ a 25°C .

2º passo: a quantidade de substância de oxigênio, na fase gasosa, à temperatura ambiente $\left(a + \frac{b}{4} - \frac{b}{4} + \frac{b}{4}\right) n(\text{material comburente})$, é descomprimida desde 1 atm até uma pressão negligenciavelmente baixa.

3º passo: o gás de oxigênio do 2º passo é misturado com a quantidade de substância do vapor de água, $n_i(\text{H}_2\text{O}, g)$, do 1º passo, e com a quantidade de substância de oxigênio, em excesso, e azoto gasosos, $n_i(\text{O}_2 + \text{N}_2, \text{tot}) - \left(a + \frac{b}{4} - \frac{b}{4} + \frac{b}{4}\right) n(\text{material comburente})$, a uma pressão negligenciavelmente baixa à temperatura referência.

4º passo: o número de moles de água líquida, $n_i(\text{H}_2\text{O}, l)$, e do material comburente, $n(\text{material comburente})$, nos seus respectivos estados padrão, são introduzidos na bomba, à temperatura de referência. Os passos 2, 3 e 4 não provocam qualquer variação na energia interna.

5º passo: a água líquida é comprimida a uma pressão $P_i(\text{gás})$. Para o intervalo de pressões envolvido, pode-se assumir $\left(\frac{dU}{dP}\right)_T$ como constante. A variação de energia interna água em fase líquida dá-se por $n_i(\text{H}_2\text{O}, l) \cdot \left(\frac{dU}{dP}\right)_T (\text{H}_2\text{O}, l) \cdot [P_i(\text{gás})-1]$.

- Energia da água na fase líquido, $\Delta U(\text{H}_2\text{O}, l)$

$$\Delta U(\text{H}_2\text{O}, l) = \left(\frac{dU}{dP}\right)_T (\text{H}_2\text{O}, l) \cdot n_i(\text{H}_2\text{O}, l) \cdot (P_i(\text{gás})-1) \quad (77)$$

Em que o coeficiente de pressão da energia é $\left(\frac{dU}{dP}\right)_T (\text{H}_2\text{O}, l)$ corresponde a $-0,1402 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$ a 25°C .

6º passo: O material comburente é similarmente comprimido.

- Energia do material comburente no estado inicial, $\Delta U_i(\text{material comburente})$

$$\begin{aligned} \Delta U_i(\text{material comburente}) &= (P_i(\text{gás})-1) \cdot \left(\frac{dU}{dP} \right)_T (\text{composto}) \cdot \\ & m_c(\text{composto}) + \left(\frac{dU}{dP} \right)_T (\text{melinex}) \cdot m_c(\text{melinex}) + \left(\frac{dU}{dP} \right)_T (\text{ácido benzoico}) \cdot \\ & m_c(\text{ácido benzoico}) + \left(\frac{dU}{dP} \right)_T (\text{óleo}) \cdot m_c(\text{óleo}) + \left(\frac{dU}{dP} \right)_T (\text{algodão}) \cdot \\ & m_c(\text{algodão}) \end{aligned} \quad (78)$$

Em que, $\left(\frac{dU}{dP} \right)_T (\text{composto})$ corresponde a $-0,02 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1 \ 277}$, $\left(\frac{dU}{dP} \right)_T (\text{melinex})$ a $-0,011 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$, $\left(\frac{dU}{dP} \right)_T (\text{ácido benzoico})$ a $-0,003 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1 \ 277}$, $\left(\frac{dU}{dP} \right)_T (\text{óleo})$ a $-0,025 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1 \ 278}$, e $\left(\frac{dU}{dP} \right)_T (\text{algodão})$ a $-0,0029 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1 \ 278}$.

Se o composto estiver envolvido numa ampola selada, a compressão de energia do composto deve ser substituída pela energia de compressão da ampola na equação anterior. Como este último é de estimação difícil, é preferível fechar um composto volátil numa ampola de parede fina completamente cheia para que a pressão na bomba seja transmitida para o composto.

7º passo: a quantidade de substância de oxigénio e azoto da mistura gasosa referida no 3º passo, $n_i(\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ diss})$, é dissolvida em água líquida.

- Energia do oxigénio e azoto dissolvido no estado inicial, $\Delta U_i(\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ diss})$

$$\Delta U_i(\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ diss}) = \Delta U(\text{O}_2, \text{solução final}) \cdot n_i(\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ diss}) \quad (79)$$

Em que $\Delta U(\text{O}_2, \text{solução final})$ corresponde a $-13389 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1 \ 278}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

8º passo: a quantidade de substância da mistura de oxigénio, azoto e água, nas gases gasosas, $n_i(\text{mist. gas.})$ é comprimida no espaço restante da bomba à pressão $P_i(\text{mist. gas.})$. Se o efeito da baixa concentração de vapor de água for negligenciável e o azoto for tratado como oxigénio, a variação na energia pode ser representada por:

- Energia da mistura gasosa no estado inicial, $\Delta U_i(\text{mist. gas})$

$$\Delta U_i(\text{mist. gas.}) = \left(\frac{dU}{dP} \right)_T (\text{O}_2, \text{g}) \cdot P_i(\text{mist. gas.}) \cdot n_i(\text{mist. gas}) \quad (80)$$

Em que $\left(\frac{dU}{dP} \right)_T (\text{O}_2, \text{g})$ corresponde a $-6,5856 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ a 25°C .

9º passo: a bomba é colocada no sistema calorimétrico à temperatura de referência. Este passo, para o qual não há variação na energia interna, traz o sistema para o estado inicial do processo de bomba isotérmico.

Na discussão acima exposta, assume-se que a substância é líquida ou sólida, no estado inicial, e que não existe qualquer tipo de interação com os restantes materiais da bomba. Esta suposição pode não ser restritivamente verdade para materiais relativamente não voláteis que não sejam selados em ampolas, ou seja, que estejam expostos diretamente aos gases da bomba. Para estes materiais existem efeitos energéticos associados com a volatilização de uma pequena quantidade de material, com a solução de oxigénio, azoto e vapor de água em líquidos, e com a adsorção destes em sólidos. As correções para estes efeitos, na prática, são de difícil avaliação. Portanto, é necessário que as experiências sejam realizadas de modo a que estes efeitos sejam negligenciavelmente baixos.

10º passo: a temperatura do sistema varia desde a temperatura de referência até à temperatura inicial. A variação na energia interna é, então, $(\mathcal{E}_{\text{cal}} + \mathcal{E}_i) (T_i - 25,0)$.

11º passo: a reação da bomba propriamente dita é realizada, e a temperatura do sistema aumenta de T_i a T_f . A variação de energia interna equivale à soma da energia elétrica fornecida para queimar a amostra, com a energia de agitação, e a energia trocada entre o calorímetro e a sua vizinhança, $\Delta U(\text{ign}) + \Delta U(\text{agitação}) + \Delta U(\text{troca de calor}) = \Delta U(\text{ign}) + (\mathcal{E}_{\text{cal}} + \mathcal{E}_i) \cdot \Delta T_{\text{corr}}$.

12º passo: a temperatura do sistema varia de T_f até à temperatura de referência, ou seja, o sistema está agora no estado final do processo de bomba isotérmico. A variação de energia interna é, então, de $(\mathcal{E}_{\text{cal}} + \mathcal{E}_i) (25,0 - T_i)$.

A variação de energia interna para o processo de bomba isotérmica $\Delta U(\text{PBI})$ é a soma das variações de energia para os passos 10, 11 e 12.

- Energia do processo de bomba isotérmico, $\Delta U(\text{PBI})$

$$\Delta U(\text{PBI}) = -k_{\text{cal}} \cdot \Delta T_{\text{ad}} + (T_i - 25) \cdot \varepsilon_i + (25 - \Delta T_{\text{ad}} - T_i) \cdot \varepsilon_f \quad (81)$$

13º passo: as fases líquida e gasosa são removidas da bomba e do calorímetro à temperatura referência e são confinadas, separadamente, à pressão de P_f (mist. gas.). Neste passo não ocorre qualquer variação de energia.

14º passo: o dióxido de carbono dissolvido escapa da fase líquida e expande-se até uma pressão negligenciavelmente baixa, e retorna, então, ao seu estado padrão à temperatura de referência. A variação na energia interna do dióxido de carbono dissolvido é $-\Delta U(\text{CO}_2 \text{ solução final}) \cdot n_f(\text{CO}_2 \text{ diss})$.

- Energia de dióxido de carbono dissolvido na solução final, $\Delta U_f(\text{CO}_2 \text{ solução final})$

$$\Delta U_f(\text{CO}_2 \text{ solução final}) = (-\Delta U(\text{CO}_2, \text{diss}) - C_V(\text{CO}_2) \cdot c[\text{HNO}_3]) \cdot n_f(\text{CO}_2 \text{ diss}) \quad (82)$$

Em que, $\Delta U(\text{CO}_2 \text{ diss})$ corresponde a $-16945 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 25°C , e $C_V(\text{CO}_2)$ a $836,8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

15º passo: oxigénio e azoto dissolvidos escapam da fase líquida e expandem-se até a uma pressão negligenciavelmente baixa. A variação da energia interna é $-\Delta U(\text{O}_2 \text{ solução final}) \cdot n_f((\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ diss})$.

- Energia de oxigénio e azoto, no estado final, $\Delta U_f(\text{O}_2 + \text{N}_2)$

$$\Delta U_f(\text{O}_2 + \text{N}_2) = (-\Delta U(\text{O}_2, \text{solução final}) - 2217,5 \cdot c[\text{HNO}_3]) \cdot n_f(\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ diss}) \quad (83)$$

16º passo: a fase líquida é descomprimida até uma pressão final de 1 atm.

- Energia da solução final no estado final, $\Delta U_f(\text{solução final})$

$$\Delta U_f(\text{solução final}) = \left(\frac{dU}{dP} \right)_T (\text{solução final}) \cdot m(\text{solução final}) \cdot (1 - P_f(\text{gás})) \quad (84)$$

Em que, $\left(\frac{dU}{dP} \right)_T (\text{solução final})$ corresponde a expressão 65.

17º passo: o ácido nítrico é dissolvido na água

- Energia de ácido nítrico diluído, $\Delta U(\text{HNO}_3, \text{dil})$

$$\Delta U_f(\text{HNO}_3, \text{dil}) = \Delta U(\text{HNO}_3, \text{dil}) \cdot n(\text{HNO}_3) \quad (85)$$

Em que, $\Delta U(\text{HNO}_3, \text{dil})$ corresponde a uma das expressões entre 66 a 71.

18º passo: o ácido nítrico é decomposto de acordo com a reação $\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{5}{4}\text{O}_2(\text{g})$. É permitida a expansão de oxigénio e azoto até uma pressão negligenciavelmente pequena. A água utilizada para formar a solução de ácido nítrico e aquela formada na reação de decomposição voltam aos seus estados padrão.

- Energia de ácido nítrico, $\Delta U_f(\text{HNO}_3)$

$$\Delta U_f(\text{HNO}_3) = \Delta_f U_m^\circ(\text{HNO}_3) \cdot n(\text{HNO}_3) \quad (86)$$

Em que, $\Delta_f U_m^\circ(\text{HNO}_3)$ corresponde a $-59700 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Este valor foi retirado da informação presente na referência 284.

19º passo: a fase gasosa que contém oxigénio, azoto, dióxido de carbono e vapor de água é expandida até uma pressão negligenciavelmente pequena. A variação na energia interna é de $\Delta U(\text{gás})]_{P_f(\text{gás})}^0 \cdot n_f(\text{gás})$. Os resultados calorimétricos de Rossini e Frandsen²⁸⁵ para a variação de energia interna para a compressão de misturas de oxigénio e azoto pode ser representada por:

$$\Delta U]_0^P = \left(\frac{dU}{dP}\right)_T (\text{O}_2, \text{g}) \cdot \{1 + 1,69 \cdot x(\text{CO}_2)\} \cdot [1 + x(\text{CO}_2)]P$$

- Energia do gás no estado final, $\Delta U_f(\text{gás})$

$$\Delta U_f(\text{gás}) = \left(\frac{dU}{dP}\right)_T (\text{O}_2, \text{gas}) \cdot \left\{x(\text{O}_2 + \text{N}_2)1 + 0,908 \cdot x(\text{N}_2, \text{gas}) + 2,691 \cdot x(\text{CO}_2) + 1,69 (x(\text{CO}_2))^2\right\} P_f(\text{gás}) \cdot n_f(\text{gás}) \quad (87)$$

20º passo: o oxigénio, azoto e dióxido de carbono e vapor de água separam-se um dos outros e o dióxido de carbono atinge o seu estado padrão. Neste passo não há qualquer variação de energia interna.

21º passo: o vapor de água é comprimido até a sua pressão de saturação $P_{\text{sat.}}(\text{H}_2\text{O})$, condensado para líquido, e comprimido ainda mais até uma pressão final de 1 atm. A variação de energia interna é de:

$$\Delta U_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = n_f(\text{H}_2\text{O vap}) \cdot \{ \Delta U(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \Big|_0^{P_{\text{sat.}}(\text{H}_2\text{O})} - \Delta_{\text{vap}} U(\text{H}_2\text{O}) + \Delta U(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \Big|_{P_{\text{sat.}}(\text{H}_2\text{O})}^1 \}$$

Tal como no primeiro passo, apenas o termo de vaporização é significativo, portanto:

- Energia da água vaporizada no estado final, $\Delta U_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$

$$\Delta U_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \Delta U(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \cdot n_i(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \quad (88)$$

Em que, $\Delta U(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ corresponde a a $41514 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ a 25°C .

Nesta série de 21 passos, o calorímetro, a bomba, o azoto, o excesso de oxigénio e o excesso de água são todos devolvidos ao seu estado original. A variação de energia interna envolvida na reação de combustão resume-se à soma das variações de energia interna de todos os passos, ΔU_Σ :

- Somatório de todas as correções energéticas consideradas anteriormente, ΔU_Σ

$$\Delta U_\Sigma = \Delta U_i(\text{H}_2\text{O vap}) + \Delta U(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta U_i(\text{material comburente}) + \Delta U_i(\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ diss}) + \Delta U_i(\text{gas}) + \Delta U_f(\text{CO}_2 \text{ solução final}) + \Delta U_f(\text{O}_2 + \text{N}_2) + \Delta U_f(\text{solução final}) + \Delta U(\text{HNO}_3, \text{dil}) + \Delta U_f(\text{gás}) + \Delta U_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \quad (89)$$

As expressões anteriores são aplicadas à substância total. As correções para o material auxiliar e o algodão são aplicadas através das próximas quatro expressões.

- Energia melinex, $\Delta U(\text{melinex})$

$$\Delta U(\text{melinex}) = \Delta_c u^\circ(\text{melinex}) \cdot m_c(\text{melinex}) \quad (90)$$

Em que, $\Delta_c u^\circ(\text{melinex})$ corresponde a $-22902 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ²⁸¹.

- Energia do ácido benzoico, $\Delta U(\text{ácido benzoico})$

$$\Delta U(\text{ácido benzoico}) = \Delta_c u^\circ(\text{ácido benzoico}) \cdot m_c(\text{ácido benzoico}) \quad (91)$$

Em que, $\Delta_c u^\circ(\text{ácido benzoico})$ corresponde a $-26434 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ²⁸².

- Energia do óleo, $\Delta U(\text{óleo})$

$$\Delta U(\text{óleo}) = \Delta_c u^\circ(\text{óleo}) \cdot m_c(\text{óleo}) \quad (92)$$

Em que, $\Delta_c u^\circ(\text{óleo})$ corresponde a $-47136,7 \pm 2,3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Este valor foi determinado experimentalmente.

- Energia do algodão, $\Delta U(\text{algodão})$

$$\Delta U(\text{algodão}) = \Delta_c u^\circ(\text{algodão}) \cdot m_c(\text{algodão}) \quad (93)$$

Em que, $\Delta_c u^\circ(\text{algodão})$ corresponde a $-16240 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, ²⁸⁶.

- Energia de carbono formado

$$\Delta U(\text{carbono formado}) = \Delta_c u^\circ(\text{carbono formado}) \cdot m_c(\text{carbono formado}) \quad (94)$$

Em que, $\Delta_c u^\circ(\text{carbono formado})$ corresponde a $-33000 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, ²⁸⁶.

- Energia do composto estudado, $\Delta U(\text{composto})$

$$\Delta U(\text{composto}) = \Delta U_\Sigma + \Delta U_f(\text{HNO}_3) + \Delta U(\text{melinex}) - \Delta U(\text{ácido benzoico}) - \Delta U(\text{algodão}) + \Delta U(\text{PBI}) - \Delta U(\text{carbono formado}) + \Delta U(\text{ign}) \quad (95)$$

A.2 Constantes de calibração do microcalorímetro Calvet

Tabela A.1 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com undecano, à temperatura 334,89 K para o estudo de vaporização do antranilato de metilo e do antranilato de etilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	334,85	334,98	334,79	334,85	334,96	334,89
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	19,9148	19,9148	19,4053	19,7287	19,8934	20,0680
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	19,4740	19,9390	19,4906	19,7434	19,9388	20,0978
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	3,7887	4,1258	4,4629	4,2098	3,7264	4,3990
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	30,081	29,991	31,771	29,800	30,528	30,022
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	1,467	1,629	1,702	1,616	1,460	1,692
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	1,497	1,659	1,734	1,646	1,491	1,722
$\Delta_{\text{l}, 298, 15 \text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	61,77	62,86	60,72	61,11	62,54	61,18
$\Delta_{298, 15 \text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	9,298	9,333	9,282	9,298	9,328	9,309
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298, 15 \text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	65,88	65,91	65,86	65,88	65,91	65,89
K_{cal}	1,0666	1,0485	1,0847	1,0780	1,0538	1,0770
$\langle K_{\text{cal}} \rangle = 1,0681 \pm 0,0059 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						

Tabela A.2 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com undecano, à temperatura 365,56 K para o estudo de vaporização do antranilato de butilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	365,44	365,61	365,56	365,52	365,72	365,48
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	21,7251	20,7655	21,1783	21,4948	20,4028	21,2513
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	21,7670	20,7984	21,2512	21,5125	24,4217	21,2741
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	4,6327	4,4730	5,3175	4,1790	4,8537	3,9147
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	34,622	35,131	36,626	33,709	224,566	34,173
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	2,134	2,084	2,492	1,898	2,122	1,801
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	2,169	2,119	2,529	1,932	2,346	1,835
$\Delta_{\text{l}, 298,15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	73,17	74,04	74,33	72,26	75,57	73,26
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	17,790	17,839	17,825	17,813	17,871	17,802
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	74,37	74,42	74,40	74,39	74,45	74,38
K_{cal}	1,0164	1,0051	1,0010	1,0296	0,9853	1,0153
$\langle K_{\text{cal}} \rangle = 1,0088 \pm 0,0062 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						

Tabela A.3 – Calibração do microcalorímetro Calvet com o undecano à temperatura 432,23 K para o estudo de sublimação do antranilato de benzilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	432,15	432,48	432,28	432,14	432,15	432,15
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	21,8960	22,1023	22,5248	22,1565	22,6045	21,6314
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	21,9662	22,1655	22,5479	22,1647	22,6570	21,6466
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	3,8836	4,2650	4,7391	5,2486	5,0685	4,1827
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	48,189	47,202	42,597	41,866	45,195	43,511
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	2,646	2,935	3,196	3,652	3,502	2,855
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	2,694	2,983	3,239	3,694	3,547	2,898
$\Delta_{\text{l}, 298,15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	123,65	124,64	121,80	125,43	124,72	123,49
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	30,721	30,810	30,756	30,719	30,721	30,721
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	131,12	131,21	131,16	131,12	131,12	131,12
K_{cal}	1,0604	1,0527	1,0768	1,0454	1,0513	1,0618
$\langle K_{\text{cal}} \rangle = 1,0581 \pm 0,0045 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						

Tabela A.4 – Calibração do microcalorímetro Calvet com decano à temperatura de 345,68 K para o estudo de destilação do 3-metilnitrato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6	7
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	345,72	345,58	345,71	345,58	345,58	345,72	345,88
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	20,7338	20,3721	21,1424	21,3312	21,5114	21,1310	21,7102
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	20,7390	20,4256	21,1932	21,4280	21,5699	21,1923	21,7300
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	3,9185	3,8999	4,3776	4,4878	3,9616	4,0120	3,5521
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	30,739	32,565	31,988	33,370	31,975	32,329	30,601
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	1,711	1,611	1,856	1,811	1,604	1,657	1,575
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	1,741	1,644	1,888	1,844	1,636	1,689	1,606
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	63,23	59,96	61,37	58,47	58,77	59,91	64,33
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	11,164	11,129	11,161	11,129	11,129	11,164	11,204
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	62,56	62,53	62,56	62,53	62,53	62,56	62,60
K_{cal}	0,9894	1,0428	1,0194	1,0695	1,0639	1,0443	0,9732
$\langle K_{\text{cal}} \rangle = 1,0289 \pm 0,0139 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$							

Tabela A.5 – Calibração do microcalorímetro Calvet com naftaleno à temperatura de 333,67 K para o estudo de sublimação do 5-metilnitrato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	333,53	333,65	333,70	333,68	333,65	333,82
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	21,5498	22,3945	23,3340	23,7983	22,6543	24,1119
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	21,5827	22,3950	23,3418	23,8170	22,6606	24,2172
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	3,8945	4,6643	4,4874	4,0468	4,0722	4,6458
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	26,116	27,909	27,630	27,668	27,924	29,698
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	2,232	2,622	2,527	2,298	2,316	2,642
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	2,261	2,650	2,555	2,325	2,344	2,672
$\Delta_{\text{l}, 298,15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	74,42	72,83	72,97	73,64	73,77	73,72
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	5,09	5,11	5,11	5,11	5,11	5,13
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	77,69	77,71	77,71	77,71	77,71	77,73
K_{cal}	1,0440	1,0670	1,0650	1,0552	1,0533	1,0544
$\langle K_{\text{cal}} \rangle = 1,0565 \pm 0,0034 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						

Tabela A.6 – Calibração do microcalorímetro Calvet com naftaleno à temperatura de 416,87 K para o estudo de sublimação do 5-hidroxiantranilato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	416,88	416,88	416,82	416,85	416,86	416,92
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	18,9166	19,6588	20,0238	20,2692	20,5576	21,5810
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	18,9375	19,6762	20,1145	20,3102	20,5612	21,6302
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	3,6998	3,4972	4,4604	3,9422	3,7244	3,4158
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	46,196	44,670	50,160	45,617	42,023	44,133
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	2,442	2,372	2,938	2,677	2,523	2,290
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	2,488	2,416	2,988	2,723	2,565	2,334
$\Delta_{\text{l}, 298,15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	119,84	123,15	119,40	123,11	122,73	121,80
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	26,674	26,674	26,658	26,666	26,668	26,684
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	127,07	127,07	127,06	127,07	127,07	127,08
K_{cal}	1,0604	1,0318	1,0641	1,0322	1,0353	1,0434
$\langle K_{\text{cal}} \rangle = 1,0445 \pm 0,0059 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						

Tabela A.7 – Calibração do microcalorímetro Calvet com naftaleno à temperatura de 396,40 K para o estudo de sublimação do 4,5-dimetoxiantranilato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6	7
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	396,38	396,42	396,39	396,36	396,38	396,38	396,48
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	22,0613	24,5813	21,4902	24,2983	21,8550	21,5777	25,3348
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	22,1944	24,6001	21,5041	24,3293	21,9085	21,5833	25,3781
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	4,1760	5,0951	3,6418	5,4231	4,0761	4,1212	3,9800
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	45,655	34,312	38,222	35,536	40,450	37,485	34,973
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	2,389	2,931	2,102	3,139	2,358	2,344	2,291
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	2,434	2,965	2,140	3,175	2,399	2,382	2,326
$\Delta_{\text{l}, 298,15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	107,41	107,24	108,29	107,88	108,43	106,48	107,67
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	19,982	19,991	19,984	19,977	19,982	19,982	20,005
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	87,43	87,25	88,30	87,90	88,44	86,50	87,66
K_{cal}	1,0660	1,0682	1,0555	1,0603	1,0538	1,0775	1,0632
$\langle K_{\text{cal}} \rangle = 1,0635 \pm 0,0031 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$							

Tabela A.8 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com naftaleno, à temperatura 315,23 K para o estudo de sublimação do *trans*-cinamato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6	7
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	315,15	315,15	315,14	315,19	315,32	315,32	315,32
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	24,5414	24,7925	22,4112	25,1978	22,6577	23,9854	24,2180
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	24,5069	24,7172	22,3821	25,0700	22,6506	23,9562	24,0910
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	4,2532	4,8541	5,3277	5,8117	5,1264	5,0773	5,2884
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	24,578	24,027	25,149	23,309	25,374	24,789	23,554
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	2,327	2,631	2,885	3,160	2,901	2,762	2,928
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	2,352	2,655	2,910	3,183	2,926	2,786	2,951
$\Delta_{\text{l}, 298,15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	70,87	70,55	70,00	70,21	73,15	70,34	71,53
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	2,369	2,369	2,368	2,375	2,394	2,394	2,394
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	74,97	74,97	74,97	74,98	74,99	74,99	74,99
K_{cal}	1,0578	1,0627	1,0710	1,0679	1,0252	1,0662	1,0484
$\langle K_{\text{cal}} \rangle = 1,0570 \pm 0,0060 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$							

Tabela A.9 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com undecano, à temperatura 345,67 K para o estudo de sublimação do *trans*-cinamato de etilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	345,72	345,73	345,55	345,58	345,72	345,72
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	19,3417	21,1226	19,7376	19,8113	21,4270	21,8788
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	19,3534	21,1921	19,7442	19,9026	21,5084	21,9666
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	3,6579	4,5097	3,5497	3,9779	4,3918	4,1104
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	31,883	32,629	31,420	34,173	32,822	32,735
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	1,548	1,920	1,448	1,627	1,828	1,760
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	1,580	1,953	1,480	1,662	1,861	1,793
$\Delta_{\text{l}, 298,15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	67,53	67,69	65,15	65,29	66,24	68,19
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	12,238	12,241	12,192	12,200	12,238	12,238
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	68,82	68,82	68,77	68,78	68,82	68,82
K_{cal}	1,0191	1,0167	1,0556	1,0534	1,0389	1,0092
$\langle K_{\text{cal}} \rangle = 1,0321 \pm 0,0081 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						

Tabela A.10 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com undecano, à temperatura 345,59 K para o estudo de vaporização do cinamato de isobutilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	345,58	345,52	345,56	345,58	345,69	345,72
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	18,8502	18,6178	19,0632	19,6977	19,8264	20,1392
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	18,8526	18,6890	19,1369	19,7600	19,9296	20,1754
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	3,4371	3,0930	3,0032	3,1705	3,7294	4,0453
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	31,874	34,306	34,080	33,306	34,585	32,170
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	1,375	1,235	1,214	1,259	1,501	1,640
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	1,407	1,269	1,248	1,293	1,536	1,672
$\Delta_{\text{l}, 298,15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	63,98	64,14	64,95	63,73	64,36	64,61
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	12,200	12,183	12,167	12,200	12,230	12,238
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	68,78	68,76	68,75	68,78	68,81	68,82
K_{cal}	1,0750	1,0721	1,0584	1,0792	1,0691	1,0651
$\langle K_{\text{cal}} \rangle = 1,0698 \pm 0,0030 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						

Tabela A.11 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com decano, à temperatura 365,94 K para o estudo de vaporização do cinamato de alilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	365,92	365,92	365,92	365,92	366,07	365,92
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	21,3530	21,9251	21,0046	20,2988	18,0268	18,3856
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	21,3754	21,9772	21,0292	20,3145	18,0744	18,3902
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	4,4471	4,5532	4,0750	3,5710	3,8786	3,5605
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	9,461	8,577	11,123	13,750	25,660	21,591
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	2,031	2,035	1,826	1,636	1,740	1,549
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	2,041	2,043	1,837	1,650	1,765	1,570
$\Delta_l^{g, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_m^\circ(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	65,29	63,85	64,14	65,74	64,75	64,56
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_m^\circ(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	16,353	16,353	16,353	16,353	16,392	16,353
$\Delta_l^g H_m^\circ(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	67,75	67,75	67,75	67,75	67,79	67,75
K_{cal}	1,0377	1,0612	1,0563	1,0306	1,0469	1,0495
$\langle K_{\text{cal}} \rangle = 1,0470 \pm 0,0047 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						

Tabela A.12 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com decano, à temperatura 386,49 K para o estudo de vaporização do cinamato de benzilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	389,85	389,96	389,98	389,98	390,12	390,12
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	19,9057	20,9372	20,6672	20,1752	21,7284	19,7520
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	19,9302	21,0001	20,7666	20,1913	21,7317	19,7546
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	3,848	3,971	3,795	3,837	2,512	2,874
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	39,310	40,435	43,036	38,479	35,785	38,189
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	2,381	2,517	2,346	2,374	3,977	4,529
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	2,421	2,558	2,389	2,412	2,548	2,912
$\Delta_l^{g, T_{\text{Calvet}}}_{298,15\text{K}} H_m^\circ(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	80,64	82,57	80,69	80,57	82,11	82,40
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_m^\circ(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	13,780	13,799	13,803	13,803	13,827	13,827
$\Delta_l^g H_m^\circ(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	86,68	86,40	86,40	86,40	86,43	86,43
K_{cal}	1,0712	1,0464	1,0708	1,0725	1,0525	1,0488
$\langle K_{\text{cal}} \rangle = 1,0604 \pm 0,0050 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						

Tabela A.13 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro, com undecano, à temperatura 376,16 K para o estudo de vaporização do hidrocínemato de etilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$T_{\text{Calvet}} / \text{K}$	376,13	376,12	376,00	376,17	376,30	376,21
$m(\text{capilar amostra}) / \text{mg}$	18,7621	19,3441	20,8640	18,7294	19,3938	18,8535
$m(\text{capilar referência}) / \text{mg}$	18,7362	19,3945	20,9382	18,7542	19,4164	18,9346
$m(\text{comp}) / \text{mg}$	3,8893	3,8665	4,1247	2,9453	3,5693	3,7654
$\Delta H(\text{branco}) / \text{mJ}$	35,944	39,504	39,083	38,763	37,923	41,721
$\Delta H(\text{obs}) / \text{J}$	1,832	1,834	1,962	1,392	1,709	1,774
$\Delta H(\text{corr}) / \text{J}$	1,868	1,873	2,001	1,431	1,747	1,815
$\Delta_{\text{l}, 298,15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{exp}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	75,06	75,74	75,83	75,95	76,50	75,36
$\Delta_{298,15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	20,918	20,915	20,880	20,930	20,969	20,942
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	77,50	77,50	77,46	77,51	77,55	77,52
K_{cal}	1,0325	1,0232	1,0215	1,0206	1,0137	1,0288
$\langle K_{\text{cal}} \rangle = 1,0234 \pm 0,0027 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						

A.3 Capacidades caloríficas no estado gasoso

Tabela A.14 – Capacidades caloríficas molares padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) de derivados do antranilato em fase gasosa, para diferentes temperaturas, determinadas pelo método B3LYP/6-31G(d), por um fator de escala de $0,960 \pm 0,022$.

T / K	$C_p^0(g) / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$			
	Antranilato de metilo	Antranilato de etilo	Antranilato de butilo	Antranilato de benzilo
200,00	124,63	139,35	169,12	172,45
250,00	149,61	167,55	203,09	213,03
298,15	173,46	194,78	236,61	252,57
300,00	174,36	195,81	237,90	253,86
350,00	198,17	223,20	272,17	293,1
400,00	220,43	248,94	304,74	329,54
450,00	240,83	272,61	334,90	262,61
500,00	259,29	294,08	362,43	392,28
550,00	275,91	313,44	387,37	418,75
600,00	290,84	330,90	409,94	442,37

T / K	$C_p^0(g) / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$			
	3-metilantranilato de metilo	5-metilantranilato de metilo	5-hidroxiantranilato de metilo	4,5-dimetoxiantranilato de metilo
200,00	143,42	146,01	169,12	172,45
250,00	171,18	173,18	203,09	213,03
298,15	197,62	199,18	236,61	252,57
300,00	198,63	200,17	237,90	253,86
350,00	225,19	226,41	272,17	293,1
400,00	250,19	251,21	304,74	329,54
450,00	273,40	274,17	334,90	262,61
500,00	294,50	295,13	362,43	392,28
550,00	313,61	314,13	387,37	418,75
600,00	330,90	331,34	409,94	442,37

Expressões matemáticas das capacidades caloríficas em fase gasosa, em função da temperatura para os derivados do antranilato.

Antranilato de metilo

$$C_p^0(g) / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = -3,15782 \times 10^{-7} (T / K)^3 + 6,37834 \times 10^{-5} (T / K)^2 + 5,28707 \times 10^{-1} (T / K) + 18,6567$$

$$(r^2 = 0,9999)$$
(96)

Antranilato de etilo

$$C_p^0(g) / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = -4,29986 \times 10^{-7} (T / K)^3 + 1,73331 \times 10^{-4} (T / K)^2 + 5,63797 \times 10^{-1} (T / K) + 22,8355$$

$$(r^2 = 0,9999)$$
(97)

Antranilato de butilo

$$C_p^0(g) / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = -7,07485 \times 10^{-7} (T / K)^3 + 4,72829 \times 10^{-4} (T / K)^2 + 5,91667 \times 10^{-1} (T / K) + 37,1643$$

$$(r^2 = 0,9999)$$
(98)

Antranilato de benzilo

$$C_p^0(g) / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = -6,04022 \times 10^{-7} (T / K)^3 + 1,76107 \times 10^{-4} (T / K)^2 + 8,48109 \times 10^{-1} (T / K) + 1,28733 \times 10^{-1}$$

$$(r^2 = 0,9999)$$
(99)

3-metilantranilato de metilo

$$C_p^0(g) / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = -3,65641 \times 10^{-7} (T / K)^3 + 1,13865 \times 10^{-4} (T / K)^2 + 5,67683 \times 10^{-1} (T / K) + 28,0733$$

$$(r^2 = 0,9999)$$
(100)

5-metilantranilato de metilo

$$C_p^0(g) / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = -3,92098 \times 10^{-7} (T / K)^3 + 1,59522 \times 10^{-4} (T / K)^2 + 5,39538 \times 10^{-1} (T / K) + 34,6729$$

$$(r^2 = 0,9999)$$
(101)

5-hidroxiantranilato de metilo

$$C_p^0(g) / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = -1,51988 \times 10^{-7} (T / K)^3 - 1,80985 \times 10^{-4} (T / K)^2 + 6,54496 \times 10^{-1} (T / K) + 18,5972$$

$$(r^2 = 0,9999)$$
(102)

4,5-dimetoxiantranilato de metilo

$$C_p^0(g) / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = -4,87334 \times 10^{-7} (T / K)^3 + 2,40435 \times 10^{-4} (T / K)^2 + 6,11459 \times 10^{-1} (T / K) + 62,2997$$

$$(r^2 = 0,9999)$$
(103)

Tabela A.15 – Capacidades caloríficas molares padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) de derivados do cinamato em fase gasosa, para diferentes temperaturas, determinadas pelo método B3LYP/6-31G(d), por um fator de escala de $0,960 \pm 0,022$.

T / K	$C_p^0(g) / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$			
	<i>Trans</i> -cinamato de metilo	<i>Trans</i> -cinamato de etilo	Cinamato de isobutilo	Cinamato de benzilo
200,00	132,68	147,36	178,83	181,92
250,00	158,25	176,19	213,98	222,65
298,15	184,06	205,38	249,58	263,64
300,00	185,05	206,51	250,96	265,22
350,00	211,60	236,64	287,89	306,99
400,00	236,78	265,29	323,18	246,20
450,00	260,01	291,78	355,94	382,01
500,00	281,09	315,87	385,87	414,25
550,00	300,10	337,63	413,00	443,08
600,00	317,20	357,24	437,54	468,85

T / K	$C_p^0(g) / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	
	Cinamato de alilo	Hidrocinaamato de metilo
200,00	154,63	152,26
250,00	186,10	182,27
298,15	217,89	213,11
300,00	219,11	214,31
350,00	251,47	246,51
400,00	281,88	277,39
450,00	309,73	306,10
500,00	334,88	332,14
550,00	357,46	356,14
600,00	377,73	377,67

Expressões matemáticas das capacidades caloríficas em fase gasosa, em função da temperatura para os derivados do cinamato.

Trans-cinamato de metilo

$$C_p^0(g) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -6,51371 \times 10^{-7} (T / \text{K})^3 + 4,89288 \times 10^{-4} (T / \text{K})^2 + 4,08632 \times 10^{-1} (T / \text{K}) + 36,2149 \quad (104)$$

$(r^2 = 0,9999)$

Trans-cinamato de etilo

$$C_p^0(g) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -7,61151 \times 10^{-7} (T / \text{K})^3 + 5,92817 \times 10^{-4} (T / \text{K})^2 + 4,46294 \times 10^{-1} (T / \text{K}) + 40,0497 \quad (105)$$

$(r^2 = 0,9999)$

Cinamato de isobutilo

$$C_p^0(g) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -9,53195 \times 10^{-7} (T / \text{K})^3 + 7,74240 \times 10^{-4} (T / \text{K})^2 + 5,23064 \times 10^{-1} (T / \text{K}) + 50,3801 \quad (106)$$

$(r^2 = 0,9999)$

Cinamato de benzilo

$$C_p^0(g) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -9,65082 \times 10^{-7} (T / \text{K})^3 + 6,43671 \times 10^{-4} (T / \text{K})^2 + 7,04384 \times 10^{-1} (T / \text{K}) + 22,3540 \quad (107)$$

$(r^2 = 0,9999)$

Cinamato de alilo

$$C_p^0(g) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -7,06311 \times 10^{-7} (T / \text{K})^3 + 4,55791 \times 10^{-4} (T / \text{K})^2 + 5,61228 \times 10^{-1} (T / \text{K}) + 29,0306 \quad (108)$$

$(r^2 = 0,9999)$

Hidrocinaamato de etilo

$$C_p^0(g) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -8,98367 \times 10^{-7} (T / \text{K})^3 + 7,73037 \times 10^{-4} (T / \text{K})^2 + 4,12329 \times 10^{-1} (T / \text{K}) + 45,5709 \quad (109)$$

$(r^2 = 0,9999)$

Expressões matemáticas das capacidades caloríficas em fase gasosa, em função da temperatura para os calibrantes.

Decano

$$C_p^{\circ}(\text{g}) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -1,17789 \times 10^{-6} (\text{T} / \text{K})^3 + 1,33945 \times 10^{-3} (\text{T} / \text{K})^2 + 1,55421 \times 10^{-1} (\text{T} / \text{K}) + 85,0892$$

$$(r^2 = 0,9999) \quad (110)$$

Undecano

$$C_p^{\circ}(\text{g}) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -1,29473 \times 10^{-6} (\text{T} / \text{K})^3 + 1,46925 \times 10^{-3} (\text{T} / \text{K})^2 + 1,73424 \times 10^{-1} (\text{T} / \text{K}) + 92,3181$$

$$(r^2 = 0,9999) \quad (111)$$

Antraceno

$$C_p^{\circ}(\text{g}) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -3,75756 \times 10^{-7} (\text{T} / \text{K})^3 + 2,90792 \times 10^{-6} (\text{T} / \text{K})^2 + 7,66823 \times 10^{-1} (\text{T} / \text{K}) - 32,2231$$

$$(r^2 = 0,9999) \quad (112)$$

Naftaleno

$$C_p^{\circ}(\text{g}) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -3,30270 \times 10^{-7} (\text{T} / \text{K})^3 + 8,12980 \times 10^{-5} (\text{T} / \text{K})^2 + 5,2968 \times 10^{-1} (\text{T} / \text{K}) - 21,1671$$

$$(r^2 = 0,9999) \quad (113)$$

Dibenotiofeno

$$C_p^{\circ}(\text{g}) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -3,92205 \times 10^{-7} (\text{T} / \text{K})^3 + 3,02901 \times 10^{-5} (\text{T} / \text{K})^2 + 6,74373 \times 10^{-1} (\text{T} / \text{K}) - 17,6908$$

$$(r^2 = 0,9999) \quad (114)$$

A.4 Entalpias calculadas pelo método G3(MP2)//B3LYP

A.4.1 Entalpias absolutas calculadas pelo método G3(MP2)B3LYP, em Hartrees, e entalpias de formação em fase gasosa, a 298,15 K, para os compostos estudados e para as espécies utilizadas nas reações de trabalho.

Tabela A.16 – Entalpias absolutas calculadas pelo método G3(MP2)B3LYP, em Hartrees, e entalpias de formação em fase gasosa, a 298,15 K, para os compostos estudados e para as espécies moleculares e atômicas . utilizadas nas reações de trabalho. 1 a.u (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Átomo/Composto	Estrutura química	$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a. u. (χ_i) ^a	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ /kJ·mol ⁻¹
Carbono	C	-37,788425	716,7 ²⁵⁰
Hidrogénio	H	-0,499780	218,0 ²⁵⁰
Oxigénio	O	-74,989704	249,2 ²⁵⁰
Azoto	N	-54,524582	472,7 ²⁵⁰
1,2-dimetoxibenzeno	C ₆ H ₁₀ O ₂	-460,570388	-223,3 ± 2,9 ²⁸⁷
3-hidroxicinamato de metilo	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	-611,845818 ^b	–
3-hidroxiidrocinamato de metilo	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	-613,051877 ^c	–
3-metilantranilato de metilo	C ₉ H ₁₁ NO ₂	-553,960324 ^d	–
3-metilcinamato de metilo	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	-575,934306 ^e	–
3-metilhidroxicinamato de metilo	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	-577,139881 ^f	–
3,4-dimetoxicinamato de metilo	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	-765,431117 ^g	–
3,4-dimetoxihidrocinamato de metilo	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	-766,635102 ^h	–
4-aminofenol	C ₆ H ₇ NO	-362,268338	-81,5 ± 1,7 ²⁸⁷
4,5-dimetoxiantranilato de metilo	C ₁₀ H ₁₃ NO ₄	-743,454342 ⁱ	–
5-metilantranilato de metilo	C ₉ H ₁₁ NO ₂	-553,958594 ^j	–
5-hidroxi-antranilato de metilo	C ₈ H ₉ NO ₃	-589,867693 ^k	–

.../...

Tabela A.16 (Continuação)

Átomo/Composto	Estrutura química	$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a. u. (χ_i) ^a	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ /kJ·mol ⁻¹
		-385,715515 (0,39)	
		-385,715140 (0,17)	
		-385,715097 (0,11)	
		-385,715001 (0,09)	
		-385,714103 (0,05)	
Acetato de butilo	C ₆ H ₁₂ O ₂	-385,714777 (0,05)	-485,3 ± 0,7 ²⁸⁷
		-385,714395 (0,05)	
		-385,713873 (0,02)	
		-385,713831 (0,02)	
		-385,713265 (0,02)	
		-385,713263 (0,02)	
Acetato de etilo	C ₄ H ₈ O ₂	-307,245657 (0,71)	-443,6 ± 0,5 ²⁸⁷
		-307,245239 (0,29)	
Acetato de isopropilo	C ₅ H ₁₀ O ₂	-346,486946	-481,6 ± 0,7 ²⁸⁷
Acetato de metilo	C ₃ H ₆ O ₂	-268,006106	-413,3 ± 0,7 ²⁸⁷
Acetato de pentilo	C ₇ H ₁₄ O ₂	-424,950207	-514,6 ²⁸⁸
		-346,480526 (0,39)	
Acetato de propilo	C ₅ H ₁₀ O ₂	-346,480253 (0,31)	-464,8 ²⁸⁸
		-346,480105 (0,16)	
		-346,480093 (0,14)	
Ácido antranílico	C ₇ H ₇ NO ₂	-475,495925	-296,0 ± 1,3 ²⁸⁷
Anilina	C ₆ H ₇ N	-287,120075	87,1 ± 1,1 ²⁸⁷
Antranilato de alilo	C ₁₀ H ₁₁ NO ₂	-591,979614 ^l	-
Antranilato de benzilo	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂	-745,381036	-
Antranilato de butilo	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	-632,429437 ⁿ	-

.../...

Tabela A.16 (Continuação)

Átomo/Composto	Estrutura química	$H_{298,15\text{ K}}^{\circ} / \text{a. u. } (\chi_i)^a$	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Antranilato de etilo	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$	-553,959617 ^o	-318,2 ± 3,1 ¹³⁷
Antranilato de isobutilo	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	-632,432745 ^p	-
Antranilato de isopropilo	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	-593,201261 ^q	-
Antranilato de metilo	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	-514,719986 ^r	-
Antranilato de propilo	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	-593,194793 ^s	-
Benzeno	C_6H_6	-231,835164	82,6 ± 0,7 ²⁸⁷
Benzoato de etilo	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	-498,669987 (0,68) -498,669572 (0,32)	-306,6 ± 1,0 ²⁸⁹
Benzoato de metilo	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	-459,430197	-273,5 ± 0,8 ²⁸⁹
Bifenilo	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	-462,501175	-181,4 ± 2,0 ²⁸⁷
Butano	C_4H_{10}	-158,120780	-125,7 ± 0,6 ²⁸⁷
Butanoato de etilo	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	-385,715742	-485 ²⁹⁰
Ciclobutanamina	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$	-212,177847 (0,67) -212,176522 (0,22) -212,175789 (0,08) -212,174093 (0,03)	41,2 ± 0,4 ²⁸⁷
Ciclobutano	C_4H_8	-156,896627	27,7 ± 1,1 ²⁸⁷
Ciclobutano carboxilato de metilo	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	-384,490841	-350,2 ± 1,3 ²⁸⁷
Ciclohexanamina	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$	-290,687323	- 104,9 ± 1,3 ²⁹¹
Ciclohexano	C_6H_{12}	-235,407829	-123,3 ± 0,8 ²⁹²
Ciclopentanamina	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	-251,442632	-54,9 ± 0,9 ²⁹³

.../...

Tabela A.16 (Continuação)

Átomo/Composto	Estrutura química	$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a. u. (χ_i) ^a	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ /kJ·mol ⁻¹
Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	-96,162695	-76,4 ± 0,7 ²⁸⁷
Ciclopropano	C ₃ H ₆	-17,659357	53,3 ± 0,5 ²⁸⁷
Ciclopropano carboxilato de metilo	C ₅ H ₈ O ₂	-345,256052 (0,86) -345,254366 (0,14)	-304,7 ± 1,5 ²⁹⁴
Cinamato de alilo	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	-613,953931 ^t	-
Cinamato de benzilo	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	-767,355453 ^u	-
Cinamato de butilo	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	-654,403786 ^v	-
Cinamato de propilo	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	-615,169222 ^w	-
Cinamato de isobutilo	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	-654,407078 ^x	-
Cinamato de isopropilo	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	-615,175723 ^y	-
Crotonato de etilo	C ₆ H ₁₀ O ₂	-384,508183	-375,6 ± 2,4 ²⁸⁷
Crotonato de metilo	C ₅ H ₈ O ₂	-345,268568	-341,9 ± 2,1 ²⁸⁷
Crotonato de propilo	C ₇ H ₁₂ O ₂	-423,742796	-395,2 ± 2,8 ²⁸⁷
Decanoato de etilo	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	-621,125653	-612,0 ± 2,0 ²⁹⁰
Etano	C ₂ H ₆	-79,651016	-83,8 ± 0,3 ²⁸⁷
Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	-310,308102	-30,0 ± 1,0 ²⁸⁷
Etileno	C ₂ H ₄	-78,434974	52,5 ± 0,3 ²⁸⁷
Estireno	C ₈ H ₈	-309,099747	148,0 ± 1,4 ²⁸⁷
Fenol	C ₆ H ₆ O	-306,986473	-96,4 ± 0,9 ²⁸⁷

.../...

Tabela A.16 (Continuação)

Átomo/Composto	Estrutura química	$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a. u. (χ_i) ^a	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ /kJ·mol ⁻¹
Fenilciclohexano	C ₁₂ H ₁₆	-466,070585	-16,6 ± 1,5 ²⁸⁷
Hexanoato de etilo	C ₈ H ₁₆ O ₂	-464,185761	-528,0 ± 2,0 ²⁹⁰
Heptano	C ₇ H ₁₆	-275,825501	-187,6 ± 1,3 ²⁸⁷
Hexano	C ₆ H ₁₄	-236,590573	-166,9 ± 0,8 ²⁸⁷
Hidrocinnamato de alilo	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	-615,159909 ^z	—
Hidrocinnamato de benzilo	C ₁₆ H ₁₆ O ₂	-768,561910 ^{aa}	—
Hidrocinnamato de butilo	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	-655,609789 ^{ab}	—
Hidrocinnamato de etilo	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	-577,139983 ^{ac}	—
Hidrocinnamato de isobutilo	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	-655,613099 ^{ad}	—
Hidrocinnamato de metilo	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-537,900321 ^{ae}	—
Isobutano	C ₄ H ₁₀	-158,123871	-134,2 ± 0,6 ²⁸⁷
Isopentano	C ₅ H ₁₂	-197,396199	-153,6 ± 0,9 ²⁸⁷
Metano	CH ₄	-40,420547	-74,4 ± 0,4 ²⁸⁷
Nonanoato de etilo	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	-581,890679	-590,0 ± 3,0 ²⁹⁰
<i>o</i> -toluidina	C ₇ H ₉ N ₂	-326,360243	-53,2 ± 0,5 ²⁹⁵
Octano	C ₈ H ₁₈	-315,060470	-208,5 ± 1,3 ²⁸⁷
Octanoato de etilo	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	-542,655708	-570,0 ± 2,0 ²⁹⁰

.../...

Tabela A.16 (Continuação)

Átomo/Composto	Estrutura química	$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a. u. (χ_i) ^a	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ /kJ·mol ⁻¹
Pentano	C ₅ H ₁₂	-197,355639	-146,9 ± 0,8 ²⁸⁷
Pentanoato de etilo	C ₇ H ₁₄ O ₂	-424,950753	-505,9 ± 2,5 ²⁸⁷
Propano	C ₃ H ₈	-118,885800	-104,7 ± 0,5 ²⁸⁷
Propanoato de etilo	C ₅ H ₁₀ O ₂	-346,480936	-463,4 ± 0,7 ²⁸⁷
Propeno	C ₂ H ₄	-117,673876	20,0 ± 0,7 ²⁸⁷
<i>p</i> -toluidina	C ₇ H ₉ N ₂	-326,358419	-62,2 ²⁹⁶
Tolueno	C ₇ H ₈	-271,074388	50,5 ± 0,5 ²⁸⁷
<i>Trans</i> -cinamato de etilo	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	-575,934163 ^{af}	–
<i>Trans</i> -cinamato de metilo	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	-536,694667 ^{ag}	–

^a χ_i corresponde à composição conformacional;

^b Valor obtido considerando a composição conformacional de 14 conformémeros (consultar tabela A.58 em Apêndice A.4.3)

^c Valor obtido considerando a composição conformacional de 6 conformémeros (consultar tabela A.50 em Apêndice A.4.3)

^d Valor obtido considerando a composição conformacional de 4 conformémeros (consultar tabela A.31 em Apêndice A.4.3)

^e Valor obtido considerando a composição conformacional de 3 conformémeros (consultar tabela A.49 em Apêndice A.4.3)

^f Valor obtido considerando a composição conformacional de 7 conformémeros (consultar tabela A.57 em Apêndice A.4.3)

^g Valor obtido considerando a composição conformacional de 10 conformémeros (consultar tabela A.51 em Apêndice A.4.3)

^h Valor obtido considerando a composição conformacional de 28 conformémeros (consultar tabela A.59 em Apêndice A.4.3)

ⁱ Valor obtido considerando a composição conformacional de 28 conformémeros (consultar tabela A.35 em Apêndice A.4.3)

^j Valor obtido considerando a composição conformacional de 4 conformémeros (consultar tabela A.32 em Apêndice A.4.3)

^k Valor obtido considerando a composição conformacional de 8 conformémeros (consultar tabela A.34 em Apêndice A.4.3)

^l Valor obtido considerando a composição conformacional de 5 conformémeros (consultar tabela A.45 em Apêndice A.4.3)

^m Valor obtido considerando a composição conformacional de 14 conformémeros (consultar tabela A.33 em Apêndice A.4.3)

ⁿ Valor obtido considerando a composição conformacional de 30 conformémeros (consultar tabela A.30 em Apêndice A.4.3)

^o Valor obtido considerando a composição conformacional de 12 conformémeros (consultar tabela A.29 em Apêndice A.4.3)

^p Valor obtido considerando a composição conformacional de 10 conformémeros (consultar tabela A.44 em Apêndice A.4.3)

^q Valor obtido considerando a composição conformacional de 4 conformémeros (consultar tabela A.43 em Apêndice A.4.3)

^r Valor obtido considerando a composição conformacional de 4 conformémeros (consultar tabela A.28 em Apêndice A.4.3)

^s Valor obtido considerando a composição conformacional de 16 conformémeros (consultar tabela A.42 em Apêndice A.4.3)

^t Valor obtido considerando a composição conformacional de 12 conformémeros (consultar tabela A.39 em Apêndice A.4.3)

^u Valor obtido considerando a composição conformacional de 8 conformémeros (consultar tabela A.40 em Apêndice A.4.3)

^v Valor obtido considerando a composição conformacional de 32 conformémeros (consultar tabela A.48 em Apêndice A.4.3)

^w Valor obtido considerando a composição conformacional de 12 conformémeros (consultar tabela A.47 em Apêndice A.4.3)

^x Valor obtido considerando a composição conformacional de 12 conformémeros (consultar tabela A.38 em Apêndice A.4.3)

^y Valor obtido considerando a composição conformacional de 6 conformémeros (consultar tabela A.46 em Apêndice A.4.3)

^z Valor obtido considerando a composição conformacional de 21 conformémeros (consultar tabela A.55 em Apêndice A.4.3)

^{aa} Valor obtido considerando a composição conformacional de 11 conformémeros (consultar tabela A.56 em Apêndice A.4.3)

^{ab} Valor obtido considerando a composição conformacional de 40 conformémeros (consultar tabela A.54 em Apêndice A.4.3)

^{ac} Valor obtido considerando a composição conformacional de 11 conformémeros (consultar tabela A.41 em Apêndice A.4.3)

^{ad} Valor obtido considerando a composição conformacional de 29 conformémeros (consultar tabela A.53 em Apêndice A.4.3)

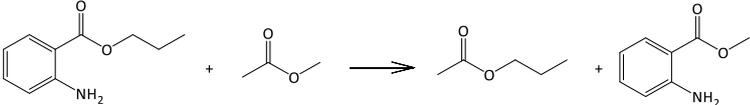
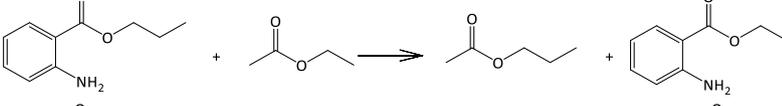
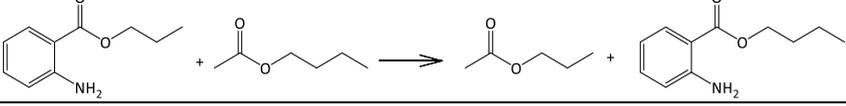
^{ae} Valor obtido considerando a composição conformacional de 4 conformémeros (consultar tabela A.52 em Apêndice A.4.3)

^{af} Valor obtido considerando a composição conformacional de 6 conformémeros (consultar tabela A.37 em Apêndice A.4.3)

^{ag} Valor obtido considerando a composição conformacional de 2 conformémeros (consultar tabela A.36 em Apêndice A.4.3)

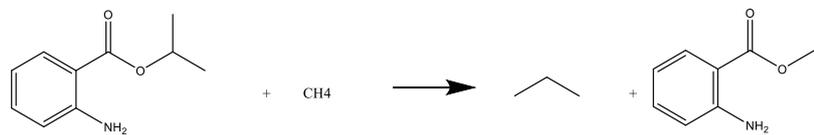
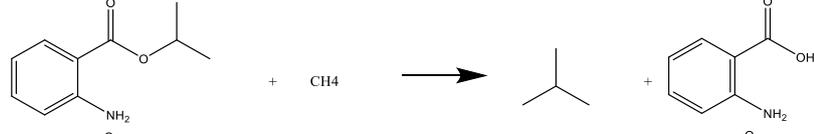
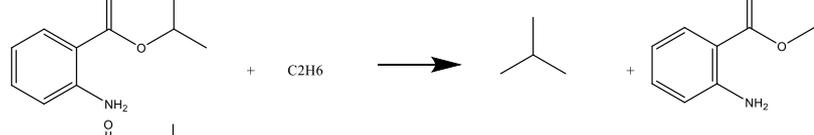
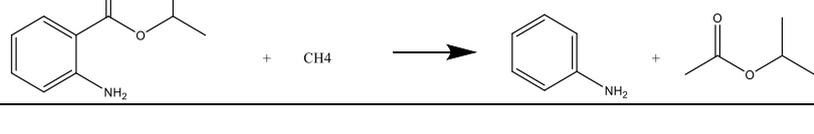
A.4.2 Reações de trabalho consideradas para os compostos estudados apenas via computacional

Tabela A.17 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de propilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_{10}H_{13}NO_2 \rightarrow 10 C + 13 H + N + 2 O$	I	11314,36	-342,64
	II	1,63	-337,22
	III	0,89	-340,28
	IV	0,17	-344,06
		Média	$-341,1 \pm 4,8^a$

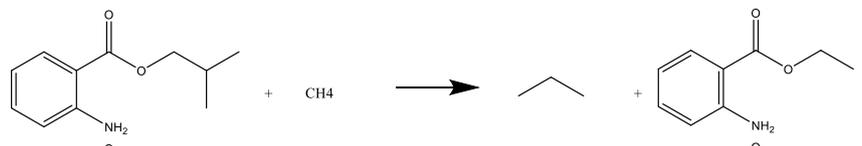
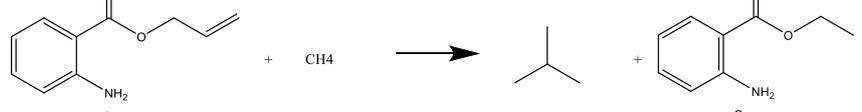
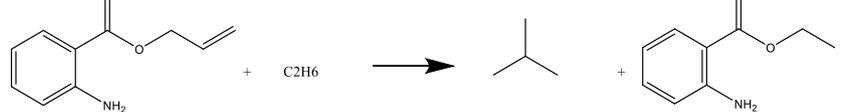
^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 4 experiências e um fator de cobertura de $k = 3,18$ para 3 graus de liberdade).

Tabela A.18 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de isopropilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_{10}H_{13}NO_2 \rightarrow 10 C + 13 H + N + 2 O$	I	11321,11	-359,63
	II	41,90	-356,30
	III	5,28	-361,08
	IV	21,94	-356,44
	V	38,82	-358,92
	Média	$-358,5 \pm 2,6^a$	

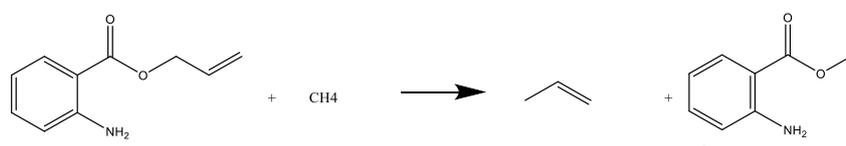
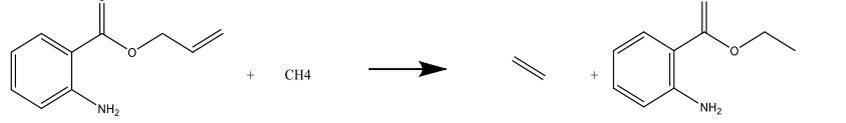
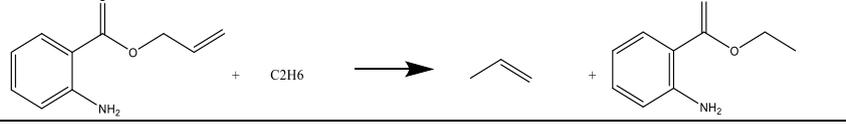
^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 5 experiências e um fator de cobertura de $k = 2,78$ para 4 graus de liberdade).

Tabela A.19 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de isobutilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_{11}H_{15}NO_2 \rightarrow 11 C + 15 H + N + 2 O$	I	12495,75	-371,36
	II	20,52	-369,02
	III	24,77	-368,67
	IV	0,56	-369,16
Média		$-369,6 \pm 1,9^a$	

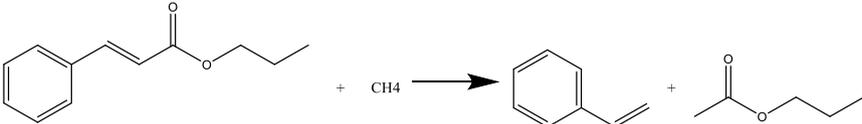
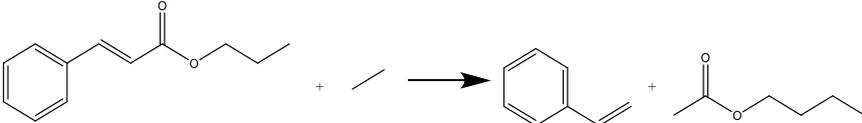
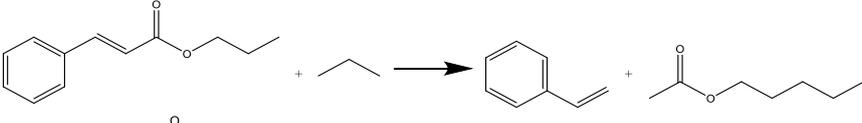
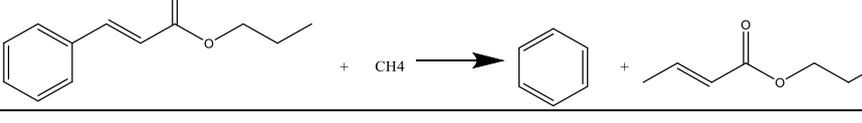
^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 4 experiências e um fator de cobertura de $k = 3,18$ para 3 graus de liberdade).

Tabela A.20 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o antranilato de alilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15 \text{ K}$.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ(\text{g})$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ /kJ·mol ⁻¹
$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_2 \rightarrow 12 \text{ C} + 12 \text{ H} + \text{N} + 2 \text{ O}$	I	11856,92	-142,54
	II	14,79	-132,99
	III	12,74	-124,24
	IV	9,40	-125,20
		Média	$-131,2 \pm 13,5^a$

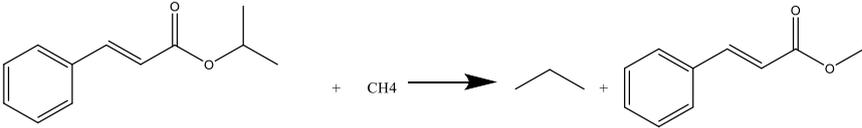
^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 4 experiências e um fator de cobertura de $k = 3,18$ para 3 graus de liberdade).

Tabela A.21 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o cinamato de propilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_{12}H_{14}O_2 \rightarrow 12 C + 14 H + 2 O$	I	12423,32	-272,94
	II	24,91	-267,31
	III	14,04	-267,55
	IV	13,31	-275,18
	V	30,25	-268,45
Média		$-270,3 \pm 4,4^a$	

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 5 experiências e um fator de cobertura de $k = 2,78$ para 4 graus de liberdade).

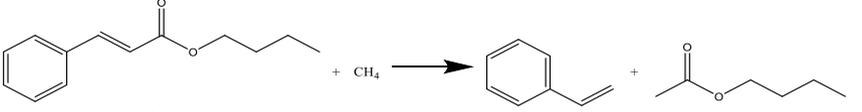
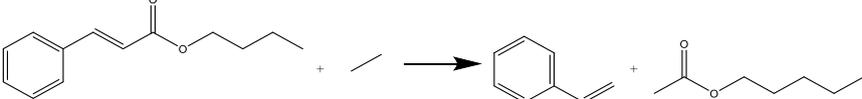
Tabela A.22 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o cinamato de isopropilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_{12}H_{14}O_2 \rightarrow 12 C + 14 H + 2 O$	I	12423,32	-290,01
	II	24,91	-283,60
	III	14,04	-275,64

Média $-283,1 \pm 17,9^a$

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 3 experiências e um fator de cobertura de $k = 4,30$ para 2 graus de liberdade).

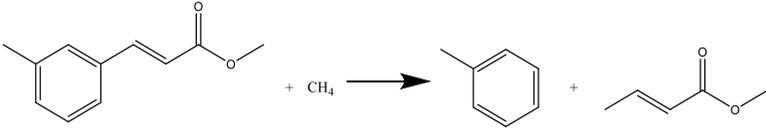
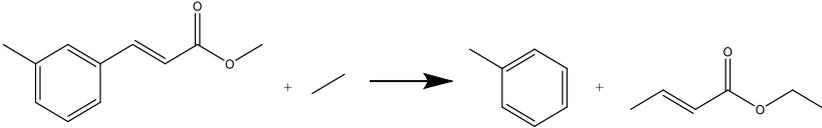
Tabela A.23 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o cinamato de butilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_{13}H_{16}O_2 \rightarrow 13 C + 16 H + 2 O$	I	13595,82	-292,77
	II	24,80	-287,70
	III	12,73	-295,50

Média $-283,1 \pm 17,9^a$

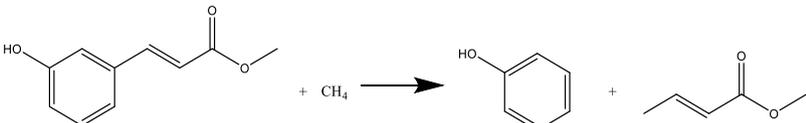
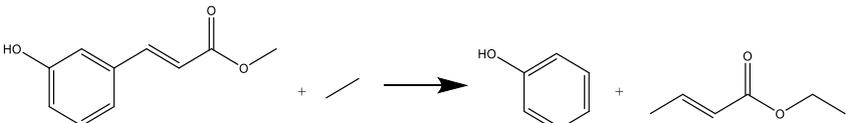
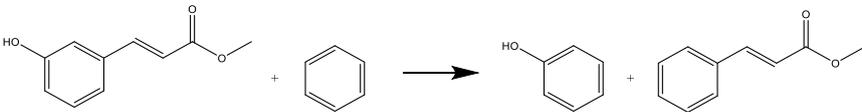
^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 3 experiências e um fator de cobertura de $k = 4,30$ para 2 graus de liberdade).

Tabela A.24 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o 3-metilcinamato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_{11}H_{12}O_2 \rightarrow 11 C + 12 H + 2 O$	I	11249,91	-252,20
	II	31,24	-248,24
	III	7,22	-248,52
Média		$-249,7 \pm 5,5^a$	

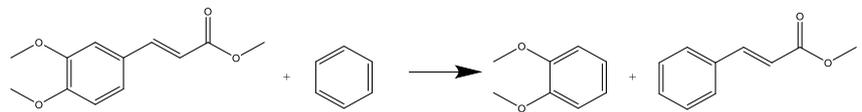
^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 3 experiências e um fator de cobertura de $k = 4,30$ para 2 graus de liberdade).

Tabela A.25 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o 3-hidroxicinamato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_{10}H_{10}O_3 \rightarrow 10 C + 10 H + 3 O$	I	10487,97	-393,76
	II	29,73	-393,63
	III	5,72	-393,92
	IV	-1,20	-393,99
Média		$-393,8 \pm 0,3^a$	

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 4 experiências e um fator de cobertura de $k = 3,18$ para 3 graus de liberdade).

Tabela A.26 – Reações hipotéticas em fase gasosa para o 3,4-dimetoxicinamato de metilo e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Reações hipotéticas em fase gasosa	Eq.	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
$C_{12}H_{14}O_4 \rightarrow 12 C + 14 H + 4 O$	I	13164,99	-516,27
	II	2,43	-524,53
Média		$-520,4 \pm 52,4^a$	

^aA incerteza citada define um intervalo de confiança de 95 % (a incerteza expandida foi obtida ao multiplicar o desvio padrão da média para 2 experiências e um fator de cobertura de $k = 12,71$ para 1 grau de liberdade).

Tabela A.27 – Reações atômicas em fase gasosa para os derivados do hidrocinnamato considerados e correspondentes valores de entalpias de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, e de formação, $\Delta_f H_m^\circ$, em fase gasosa, a $T = 298,15$ K.

Compostos	Reações atômicas em fase gasosa	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g) /kJ·mol ⁻¹
Hidrocinnamato de metilo	$C_{10}H_{12}O_2 \rightarrow 10 C + 12 H + 2 O$	10605,19	-324,15
Hidrocinnamato de butilo	$C_{13}H_{18}O_2 \rightarrow 13 C + 18 H + 2 O$	14137,83	-398,78
Hidrocinnamato de isobutilo	$C_{13}H_{18}O_2 \rightarrow 13 C + 18 H + 2 O$	14146,52	-407,47
Hidrocinnamato de alilo	$C_{12}H_{14}O_2 \rightarrow 12 C + 14 H + 2 O$	12398,87	-248,49
Hidrocinnamato de benzilo	$C_{16}H_{16}O_2 \rightarrow 16 C + 16 H + 2 O$	15677,44	-224,38
3-metilhidrocinnamato de metilo	$C_{11}H_{14}O_2 \rightarrow 11 C + 14 H + 2 O$	11790,80	-357,09
3-hidroxihidrocinnamato de metilo	$C_{10}H_{12}O_3 \rightarrow 10 C + 12 H + 3 O$	11030,13	-499,92
3,4-dimetoxihidrocinnamato de metilo	$C_{12}H_{16}O_4 \rightarrow 12 C + 16 H + 4 O$	13701,71	-616,99

A.4.3 Análise conformacional dos compostos estudados

Aqui são apresentadas tabelas que permitem a análise conformacional dos compostos estudados. Nestas são apresentados os vários conformémeros estudados para um determinado composto, as entalpias e entropias absolutas, obtidas pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP²⁴³, e as correspondentes estimativas de entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso, a 298,15 K, para além da composição conformacional, χ . 1 a, u, (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Os átomos que constituem uma determinada molécula distinguem-se através do código de cor. O carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto são representados pela cor cinzenta, branca, vermelha e azul, respetivamente.

As entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, foram estimadas a partir das reações de trabalho consideradas para cada composto.

A entropia absoluta padrão, $S_{298,15 K}^\circ$, foi obtida a partir do método B3LYP/6-31G(d) para um fator de escala de 1,0029²⁴⁹.

Os cálculos das entropias e das energias de Gibbs molar de formação padrão em fase gasosa, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, foram calculadas através das equações 3.10 e 3.11 respetivamente. A composição conformacional foi calculada considerando a distribuição de Boltzmann através da equação 3.12.

Tabela A.28 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de metilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

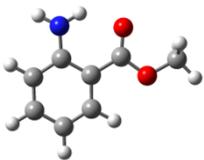
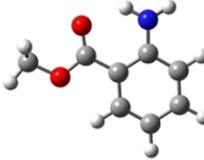
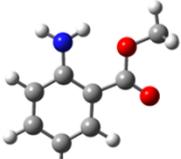
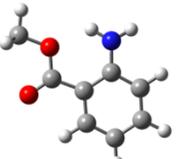
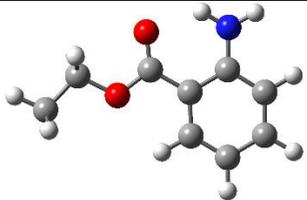
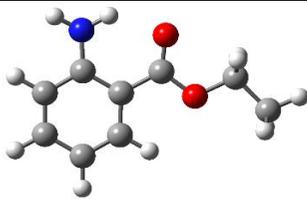
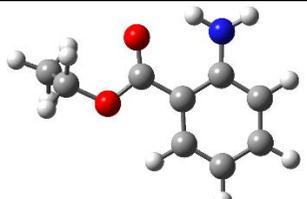
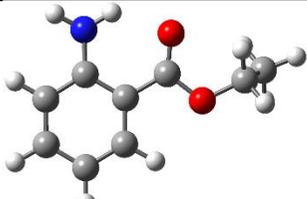
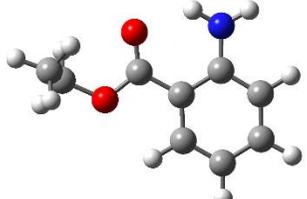
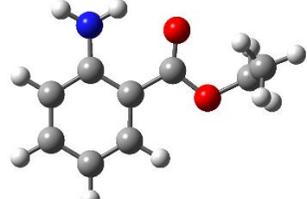
Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-514,720048	-283,4 ± 2,9	408,41	-526,5	-126,4	0,484
		(2)	-514,720042	-283,4 ± 2,9	408,72	-526,2	-126,5	0,502
 (3)	 (4)	(3)	-514,715856	-272,4 ± 2,9	410,46	-524,5	-116,0	0,007
		(4)	-514,715850	-272,4 ± 2,9	410,06	-524,9	-115,9	0,007

Tabela A.29 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de etilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-553,959896	-320,3 ± 0,9	440,48	-630,9	-132,2	0,297
		(2)	-553,959914	-320,3 ± 0,9	439,66	-631,7	-132,0	0,273
 (3)	 (4)	(3)	-553,959394	-318,9 ± 0,9	436,29	-635,1	-129,6	0,105
		(4)	-553,959394	-318,9 ± 0,9	436,29	-635,1	-129,6	0,105
 (5)	 (6)	(5)	-553,959364	-318,9 ± 0,9	436,49	-634,9	-129,6	0,104
		(6)	-553,959350	-318,8 ± 0,9	436,27	-635,1	-129,5	0,100

.../...

Tabela A.29 (Continuação)

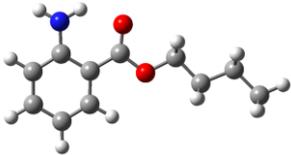
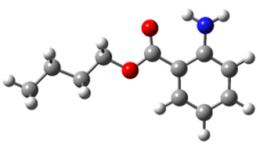
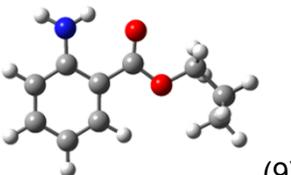
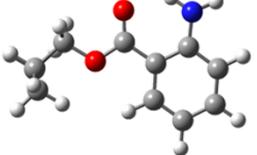
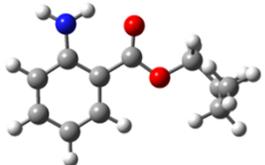
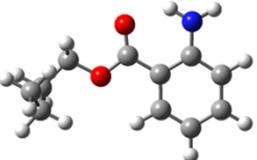
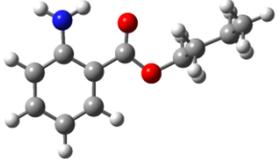
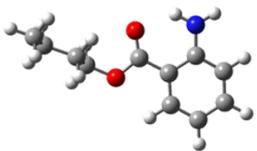
Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	χ_i
 (7)	 (8)	(7)	-553,955862	$-309,7 \pm 0,9$	440,80	-630,6	-121,7	0,004
		(8)	-553,955862	$-309,7 \pm 0,9$	440,80	-630,6	-121,7	0,004
 (9)	 (10)	(9)	-553,955375	$-308,4 \pm 0,9$	437,77	-633,6	-119,5	0,002
		(10)	-553,955343	$-308,3 \pm 0,9$	437,30	-634,1	-119,3	0,002
 (11)	 (12)	(11)	-553,955375	$-308,4 \pm 0,9$	437,78	-633,6	-119,5	0,002
		(12)	-553,955343	$-308,3 \pm 0,9$	437,30	-634,1	-119,3	0,002

119Tabela A.30 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de butilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-632,430043	-361,9 ± 6,4	503,28	-840,9	-111,2	0,102
		(2)	-632,430042	-361,9 ± 6,4	503,33	-840,9	-111,2	0,102
 (3)	 (4)	(3)	-632,430011	-361,8 ± 6,4	500,30	-843,9	-110,2	0,068
		(4)	-632,430010	-361,8 ± 6,4	500,44	-843,8	-110,2	0,070
 (5)	 (6)	(5)	-632,429626	-360,8 ± 6,4	497,37	-846,8	-108,3	0,032
		(6)	-632,429681	-360,9 ± 6,4	498,90	-845,3	-108,3	0,032

.../...

Tabela A.30 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	χ_i
 (7)	 (8)	(7)	-632,429499	$-360,4 \pm 6,4$	504,11	-840,1	-109,9	0,061
		(8)	-632,429453	$-360,3 \pm 6,4$	502,58	-841,6	-109,4	0,049
 (9)	 (10)	(9)	-632,429408	$-360,2 \pm 6,4$	503,97	-840,2	-109,7	0,056
		(10)	-632,429320	$-360,0 \pm 6,4$	501,33	-842,9	-108,7	0,037
 (11)	 (12)	(11)	-632,429395	$-360,2 \pm 6,4$	501,97	-842,2	-109,1	0,044
		(12)	-632,429356	$-360,1 \pm 6,4$	499,56	-844,6	-109,1	0,044
 (13)	 (14)	(13)	-632,429272	$-359,9 \pm 6,4$	500,54	-843,7	-108,4	0,033
		(14)	-632,429279	$-359,9 \pm 6,4$	501,43	-842,8	-108,6	0,036

.../...

Tabela A.30 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	χ_i
		(15)	-632,429154	$-359,5 \pm 6,4$	499,18	-845,0	-107,6	0,024
		(16)	-632,429153	$-359,5 \pm 6,4$	499,13	-845,1	-107,5	0,023
		(17)	-632,428939	$-359,0 \pm 6,4$	498,65	-845,5	-106,9	0,018
		(18)	-632,428940	$-359,0 \pm 6,4$	498,64	-845,6	-106,9	0,018
		(19)	-632,428479	$-357,8 \pm 6,4$	503,88	-840,3	-107,3	0,021
		(20)	-632,428464	$-357,7 \pm 6,4$	505,50	-838,7	-107,6	0,024
		(21)	-632,428404	$-357,6 \pm 6,4$	501,42	-842,8	-106,3	0,014
		(22)	-632,428404	$-357,6 \pm 6,4$	501,46	-842,7	-106,3	0,014

.../...

Tabela A.30 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	χ_i
(23)	(24)	(23)	-632,428326	$-357,4 \pm 6,4$	500,59	-843,6	-105,9	0,012
		(24)	-632,4282,69	$-357,2 \pm 6,4$	498,40	-845,8	-105,0	0,008
(25)	(26)	(25)	-632,428267	$-357,2 \pm 6,4$	499,84	-844,4	-105,5	0,010
		(26)	-632,428267	$-357,2 \pm 6,4$	499,90	-844,3	-105,5	0,010
(27)	(28)	(27)	-632,428220	$-357,1 \pm 6,4$	500,53	-843,7	-105,6	0,011
		(28)	-632,428207	$-357,1 \pm 6,4$	501,07	-843,1	-105,7	0,011
(29)	(30)	(29)	-632,428063	$-356,7 \pm 6,4$	499,07	-845,1	-104,7	0,008
		(30)	-632,428063	$-356,7 \pm 6,4$	499,07	-845,1	-104,7	0,008

Tabela A.31 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^\circ$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^\circ$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o 3-metiltranilato de metilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, $\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^\circ$ / a.u.	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-553,960367	-322,7 ± 6,6	436,0	-635,4	-133,3	0,496
		(2)	-553,960366	-322,7 ± 6,6	436,0	-635,4	-133,3	0,495
 (3)	 (4)	(3)	-553,955693	-310,4 ± 6,6	438,0	-633,3	-121,6	0,005
		(4)	-553,955693	-310,4 ± 6,6	438,0	-633,3	-121,6	0,004

Tabela A.32 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o 5-metilnitrato de metilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$, $\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

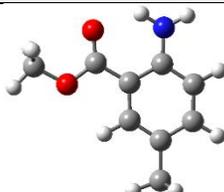
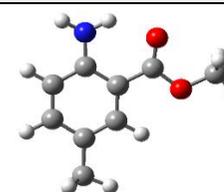
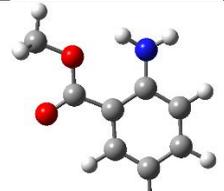
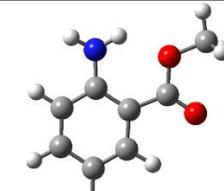
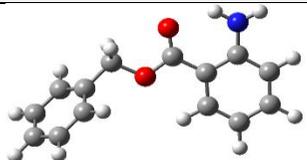
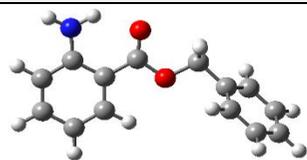
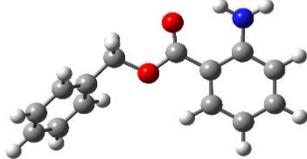
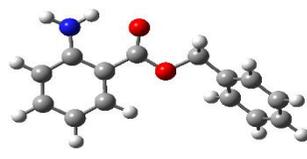
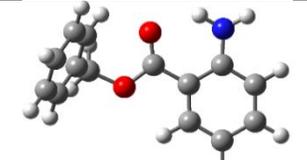
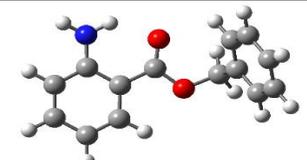
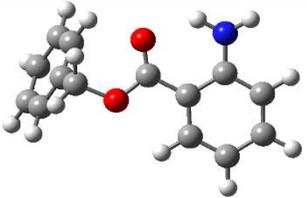
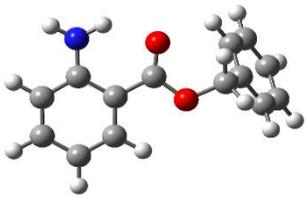
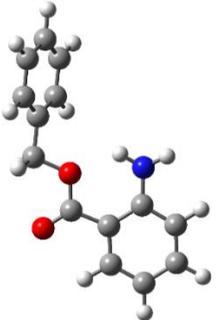
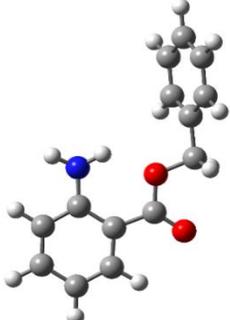
Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(g)$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(g)$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-553,958644	-314,5 ± 6,7	449,3	-622,1	-129,0	0,495
		(2)	-553,958643	-314,5 ± 6,7	449,3	-622,1	-129,0	0,493
 (3)	 (4)	(3)	-553,954551	-303,7 ± 6,7	448,8	-622,6	-118,1	0,006
		(4)	-553,954551	-303,7 ± 6,7	448,8	-622,6	-118,1	0,006

Tabela A.33 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de benzilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-745,380949	-180,1 ± 7,1	524,19	-706,5	30,6	0,138
		(2)	-745,380949	-180,1 ± 7,1	524,17	-706,6	30,6	0,138
 (3)	 (4)	(3)	-745,380959	-180,1 ± 7,1	524,49	-706,2	30,5	0,145
		(4)	-745,380972	-180,1 ± 7,1	527,14	-703,6	29,7	0,202
 (5)	 (6)	(5)	-745,381371	-181,2 ± 7,1	515,64	-715,1	32,0	0,078
		(6)	-745,381399	-181,2 ± 7,1	517,40	-713,3	31,4	0,099

.../...

Tabela A.33 (Continuação)

Conformação		$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i	
 (7)	 (8)	(7)	-745,381319	-181,0 ± 7,1	517,33	-713,4	31,7	0,090
		(8)	-745,381319	-181,0 ± 7,1	517,32	-713,4	31,7	0,090
 (9)	 (10)	(9)	-745,377908	-172,1 ± 7,1	521,65	-709,1	39,3	0,004
		(10)	-745,377947	-172,2 ± 7,1	530,21	-700,5	36,7	0,012

.../...

Tabela A.33 (Continuação)

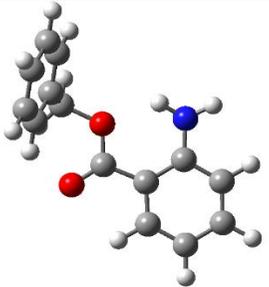
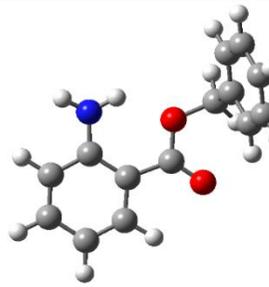
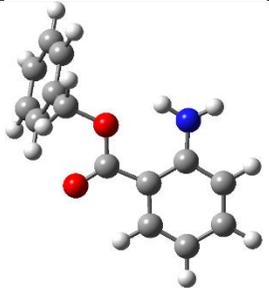
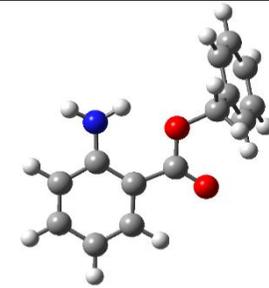
Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	χ_i
 (11)	 (12)	(11)	-745,377404	$-170,8 \pm 7,1$	516,72	-714,0	42,1	0,001
		(12)	-745,377402	$-170,8 \pm 7,1$	516,74	-714,0	42,1	0,001
 (13)	 (14)	(13)	-745,377183	$-170,2 \pm 7,1$	517,88	-712,9	42,4	0,001
		(14)	-745,377202	$-170,2 \pm 7,1$	516,36	-714,4	42,8	0,001

Tabela A34 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^\circ$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^\circ$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o 5-hidroxi-antranilato de metilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^\circ$ / a.u.	$\Delta_f H_m^\circ(g)$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ(g)$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ(g)$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-589,867246	-458,0 ± 18,3	432,77	-604,7	-277,7	0,163
		(2)	-589,867256	-458,0 ± 18,3	432,65	-604,9	-277,7	0,163
 (3)	 (4)	(3)	-589,868041	-460,1 ± 18,3	431,63	-605,9	-279,5	0,331
		(4)	-589,868042	-460,1 ± 18,3	431,32	-606,2	-279,4	0,319

.../...

Tabela A.34 (Continuação)

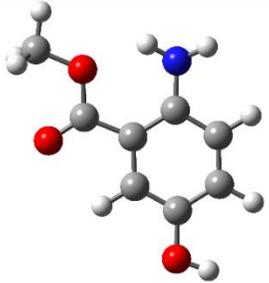
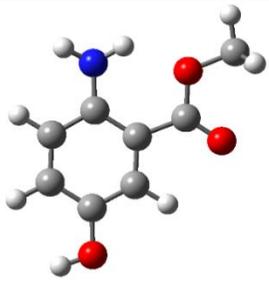
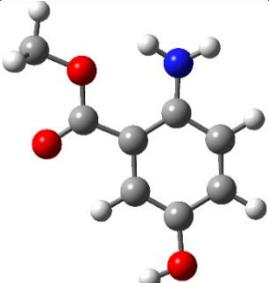
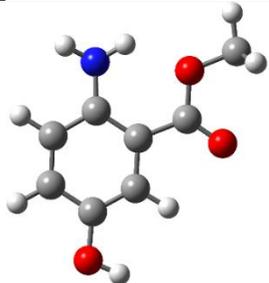
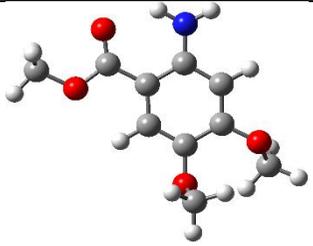
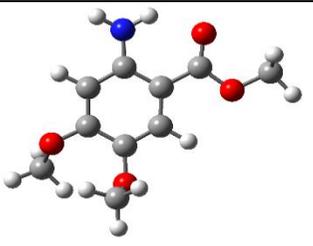
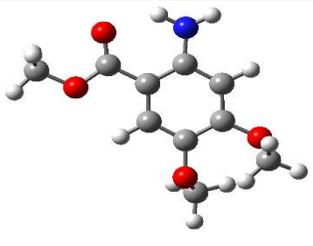
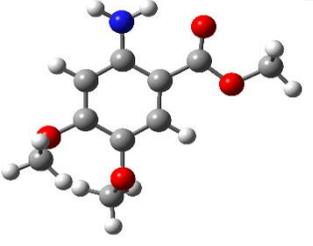
Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	X_i
 (5)	 (6)	(5)	-589,863091	$-447,1 \pm 18,3$	434,6	-602,9	-267,4	0,002
		(6)	-589,863135	$-447,2 \pm 18,3$	435,12	-602,4	-267,6	0,003
 (7)	 (8)	(7)	-589,864548	$-450,9 \pm 18,3$	432,56	-604,9	-270,6	0,009
		(8)	-589,864589	$-451,0 \pm 18,3$	433,12	-604,4	-270,8	0,010

Tabela A.35 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o 4,5-dimetoxiantranilato de metilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$, $\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(g)$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(g)$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-743,452044	-577,9 ± 52,2	522,18	-890,7	-312,3	0,017
		(2)	-743,452065	-577,9 ± 52,2	522,06	-890,9	-312,3	0,017
 (3)	 (4)	(3)	-743,452043	-577,9 ± 52,2	522,17	-890,8	-312,3	0,017
		(4)	-743,452065	-577,9 ± 52,2	522,06	-890,9	-312,3	0,017

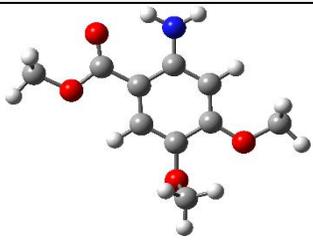
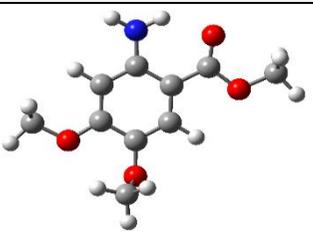
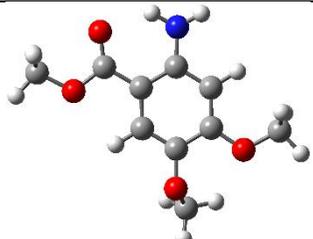
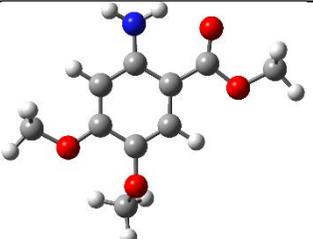
.../...

Tabela A35 (Continuação)

Conformação		$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	X_i	
 (5)	 (6)	(5)	$-743,452787$	$-579,8 \pm 52,2$	519,80	-893,1	-313,6	0,027
		(6)	$-743,452787$	$-579,8 \pm 52,2$	519,80	-893,1	-313,6	0,027
 (7)	 (8)	(7)	$-743,452718$	$-579,7 \pm 52,2$	520,24	-892,7	-313,5	0,027
		(8)	$-743,452718$	$-579,7 \pm 52,2$	520,24	-892,7	-313,5	0,027

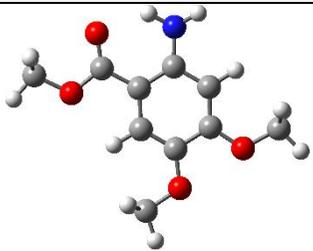
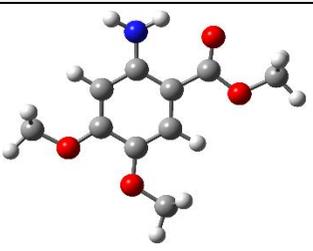
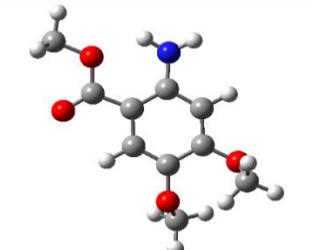
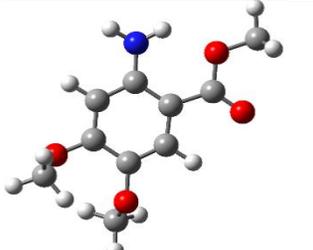
.../...

Tabela A35 (Continuação)

Conformação		$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	χ_i
		(9) -743,454314	-583,8 ± 52,2	518,18	-894,7	-317,1	0,114
		(10) -743,454315	-583,8 ± 52,2	517,91	-895,0	-317,0	0,110
		(11) -743,454376	-584,0 ± 52,2	517,37	-895,6	-317,0	0,110
		(12) -743,454397	-584,1 ± 52,2	517,50	-895,4	-317,1	0,115

.../...

Tabela A35 (Continuação)

Conformação		$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	χ_i	
 (13)	 (14)	(13)	-743,455404	$-586,7 \pm 52,2$	511,99	-900,9	-318,0	0,172
		(14)	-743,455436	$-586,8 \pm 52,2$	512,39	-900,5	-318,3	0,186
 (15)	 (16)	(15)	-743,447763	$-566,6 \pm 52,2$	524,38	-888,5	-301,7	0,000
		(16)	-743,447763	$-566,6 \pm 52,2$	524,37	-888,6	-301,7	0,000

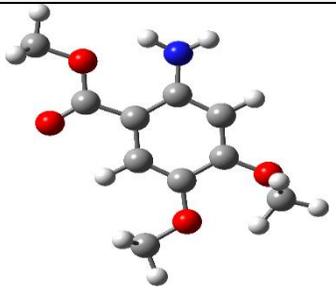
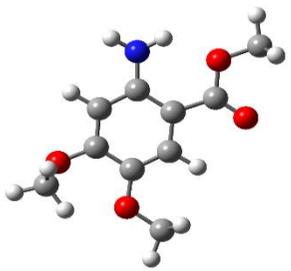
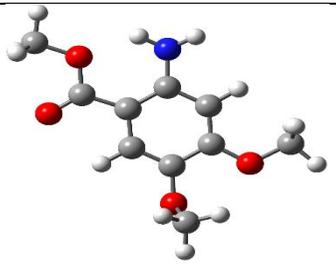
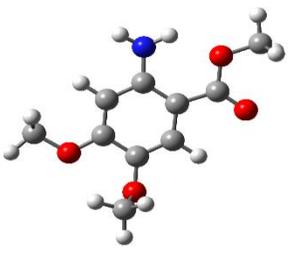
.../...

Tabela A35 (Continuação)

Conformação		$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	χ_i
		(17) -743,447748	-566,6 ± 52,2	524,51	-888,4	-301,7	0,000
		(18) -743,447748	-566,6 ± 52,2	524,52	-888,4	-301,7	0,000
		(19) -743,449223	-570,5 ± 52,2	521,89	-891,0	-304,8	0,001
		(20) -743,449222	-570,5 ± 52,2	521,92	-891,0	-304,8	0,001

.../...

Tabela A35 (Continuação)

Conformação		$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	X_i	
 (21)	 (22)	(21)	-743,449118	-570,2 ± 52,2	522,30	-890,6	-304,7	0,001
		(22)	-743,449118	-570,2 ± 52,2	522,31	-890,6	-304,7	0,001
 (23)	 (24)	(23)	-743,449759	-571,9 ± 52,2	520,23	-892,7	-305,7	0,001
		(24)	-743,449759	-571,9 ± 52,2	520,23	-892,7	-305,7	0,001

.../...

Tabela A35 (Continuação)

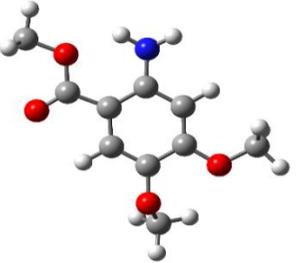
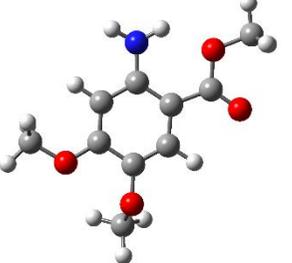
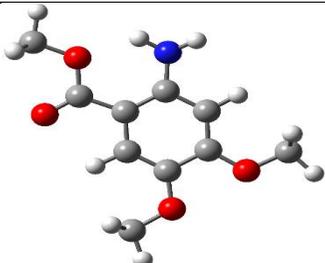
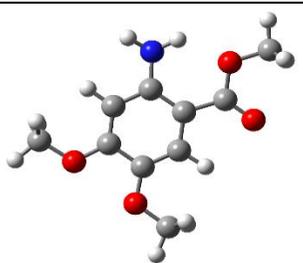
Conformação		$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	X_i	
 (25)	 (26)	(25)	$-743,449863$	$-572,2 \pm 52,2$	$520,18$	$-892,7$	$-306,0$	$0,001$
		(26)	$-743,449863$	$-572,2 \pm 52,2$	$520,18$	$-892,7$	$-306,0$	$0,001$
 (27)	 (28)	(27)	$-743,451593$	$-576,7 \pm 52,2$	$514,31$	$-898,6$	$-308,8$	$0,004$
		(28)	$-743,451593$	$-576,7 \pm 52,2$	$514,31$	$-898,6$	$-308,8$	$0,004$

Tabela A.36 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o *trans*-cinamato de metilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

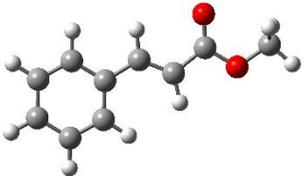
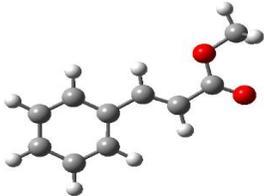
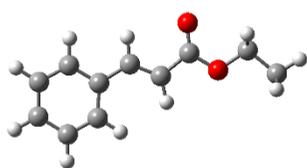
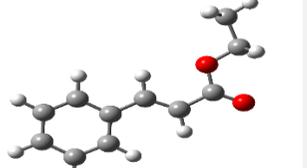
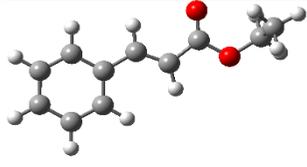
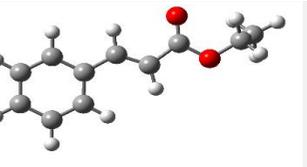
Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-536,694969	-216,3 ± 2,9	443,49	-472,5	-75,4	0,716
		(2)	-536,693904	-213,5 ± 2,9	445,19	-470,8	-73,1	0,284

Tabela A.37 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^\circ$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^\circ$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o *trans*-cinamato de etilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, $\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^\circ$ / a.u.	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-575,934651	-249,5 ± 3,0	475,09	-577,3	-77,4	0,388
		(2)	-575,933751	-247,1 ± 3,0	476,84	-575,5	-75,6	0,184
 (3)	 (4)	(3)	-575,934202	-248,3 ± 3,0	470,78	-581,6	-74,9	0,144
		(4)	-575,934201	-248,3 ± 3,0	470,78	-581,6	-74,9	0,144

.../...

Tabela A.37 (Continuação)

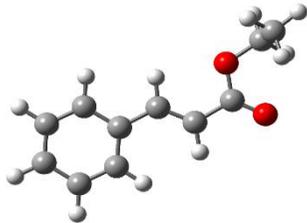
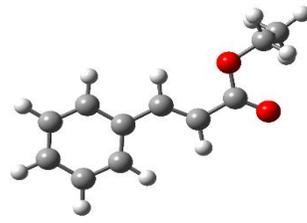
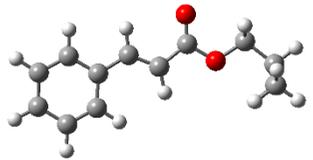
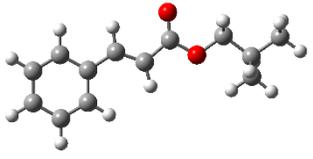
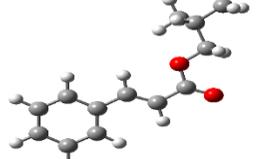
Conformação		$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i	
 (5)	 (6)	(5)	-575,933273	-245,9 ± 3,0	473,05	-579,3	-73,2	0,070
		(6)	-575,933273	-245,9 ± 3,0	473,05	-579,3	-73,2	0,070

Tabela A.38 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o cinamato de isobutilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-654,407270	-293,5 ± 9,3	533,60	-791,6	-57,5	0,115
		(2)	-654,406880	-292,5 ± 9,3	534,93	-790,3	-56,9	0,089
 (3)	 (4)	(3)	-654,407648	-294,5 ± 9,3	534,02	-791,2	-58,6	0,180
		(4)	-654,406880	-292,5 ± 9,3	536,25	-789,0	-57,3	0,104

.../...

Tabela A.38 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (5)	 (6)	(5)	-654,407649	-294,5 ± 9,3	534,01	-791,2	-58,6	0,180
		(6)	-654,406580	-291,7 ± 9,3	536,27	-788,9	-56,5	0,076
 (7)	 (8)	(7)	-654,406450	-291,4 ± 9,3	533,66	-791,5	-55,4	0,048
		(8)	-654,406448	-291,4 ± 9,3	533,68	-791,5	-55,4	0,048
 (9)	 (10)	(9)	-654,406854	-292,4 ± 9,3	531,28	-793,9	-55,7	0,056
		(10)	-654,406853	-292,4 ± 9,3	531,29	-793,9	-55,7	0,056

.../...

Tabela A.38 (Continuação)

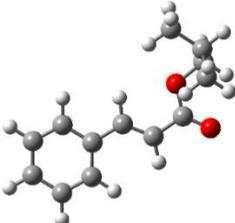
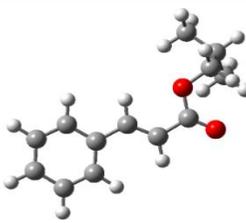
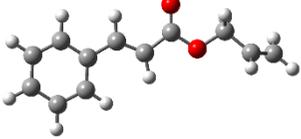
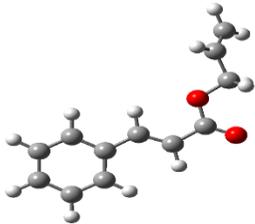
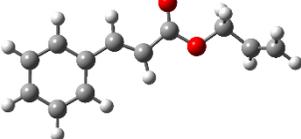
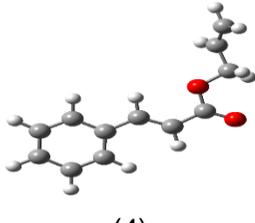
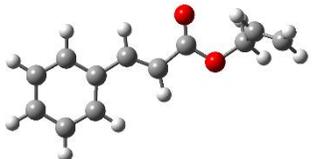
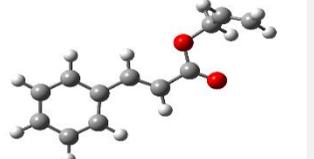
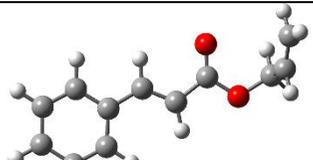
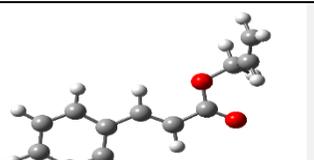
Conformação		$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i	
 (11)	 (12)	(11)	-654,405707	-289,4 ± 9,3	533,83	-791,4	-53,5	0,023
		(12)	-654,405683	-289,4 ± 9,3	534,82	-790,4	-53,7	0,025

Tabela A.39 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o cinamato de alilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-613,954287	-132,2 ± 13,5	498,39	-559,7	34,7	0,156
		(2)	-613,953463	-130,0 ± 13,5	500,43	-557,7	36,3	0,083
 (3)	 (4)	(3)	-613,954287	-132,2 ± 13,5	498,39	-559,7	34,7	0,156
		(4)	-613,953496	-130,1 ± 13,5	498,67	-559,4	36,7	0,070

.../...

Tabela A.39 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	χ_i
 (5)	 (6)	(5)	-613,954431	$-128,5 \pm 13,5$	492,9	-565,2	36,0	0,094
		(6)	-613,952902	$-131,0 \pm 13,5$	498,93	-559,2	38,2	0,038
 (7)	 (8)	(7)	-613,953831	$-130,2 \pm 13,5$	497,4	-560,7	36,2	0,086
		(8)	-613,953525	$-132,6 \pm 13,5$	495,63	-562,5	37,5	0,050

.../...

Tabela A.39 (Continuação)

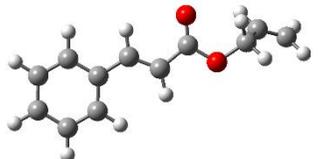
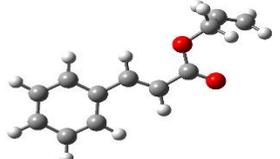
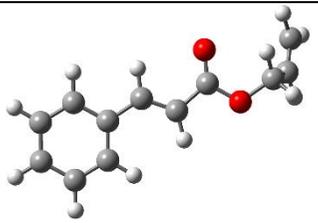
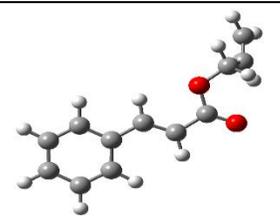
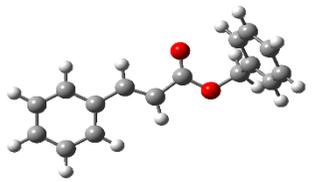
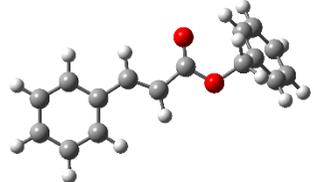
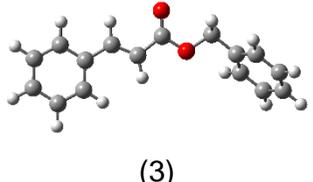
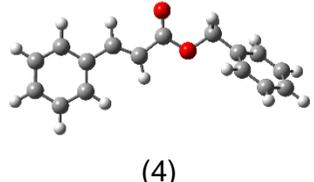
Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	χ_i
 (9)	 (10)	(9)	-613,954432	$-128,5 \pm 13,5$	492,89	-565,2	36,0	0,094
		(10)	-613,952902	$-131,0 \pm 13,5$	498,93	-559,2	38,2	0,038
 (11)	 (12)	(11)	-613,953832	$-130,2 \pm 13,5$	497,38	-560,7	36,2	0,085
		(12)	-613,953524	$-131,2 \pm 13,5$	495,66	-562,4	37,5	0,050

Tabela A.40 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o cinamato de benzilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-767,355322	-106,5 ± 11,6	556,67	-655,077	82,9	0,182
		(2)	-767,355322	-106,5 ± 11,6	556,68	-655,067	83,6	0,156
 (3)	 (4)	(3)	-767,356197	-108,8 ± 11,6	550,83	-660,917	83,6	0,171
		(4)	-767,356197	-108,8 ± 11,6	550,88	-660,867	84,3	0,148

.../...

Tabela A.40 (Continuação)

Conformação		$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i	
 (5)	 (6)	(5)	-767,354785	-105,1 ± 11,6	561,68	-650,067	85,5	0,102
		(6)	-767,354841	-106,1 ± 11,6	564,42	-647,327	84,3	0,187
 (7)	 (8)	(7)	-767,355268	-106,4 ± 11,6	549,52	-662,227	89,1	0,029
		(8)	-767,355268	-106,4 ± 11,6	549,52	-662,227	89,8	0,025

Tabela A.41 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o hidrocínato de etilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
		(1)	-577,139975	-353,9 ± 1,0	500,20	-682,8	-150,3	0,224
		(2)	-577,139975	-353,9 ± 1,0	500,20	-682,8	-150,3	0,224
		(3)	-577,139572	-352,8 ± 1,0	497,73	-685,3	-148,5	0,109
		(4)	-577,139571	-352,8 ± 1,0	497,75	-685,3	-148,5	0,109
		(5)	-577,140844	-356,2 ± 1,0	487,32	-695,7	-148,7	0,119
		(6)	-577,140709	-355,8 ± 1,0	483,08	-700,0	-147,1	0,062

.../...

Tabela A.41 (Continuação)

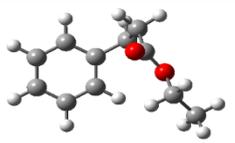
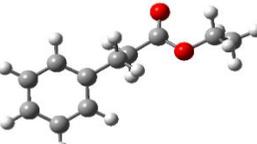
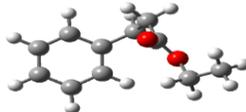
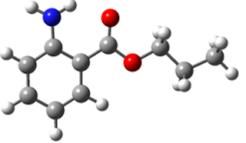
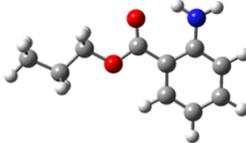
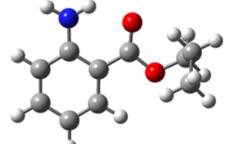
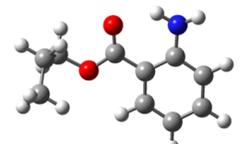
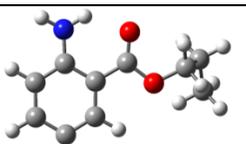
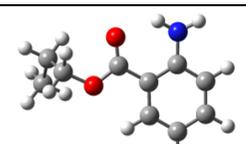
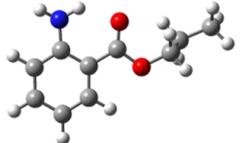
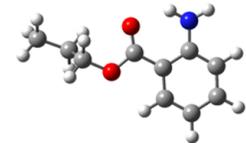
Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (7)	 (8)	(7)	-577,140387	-355,0 ± 1,0	483,06	-700,0	-146,3	0,044
		(8)	-577,139751	-353,3 ± 1,0	487,67	-695,4	-146,0	0,039
 (9)	 (10)	(9)	-577,138320	-349,5 ± 1,0	495,89	-687,2	-144,7	0,023
		(10)	-577,139568	-352,8 ± 1,0	487,18	-695,9	-145,3	0,030
 (11)		(11)	-577,139250	-352,0 ± 1,0	485,00	-698,0	-143,9	0,017

Tabela A.42 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de propilo como também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-593,195027	-341,7 ± 4,8	472,61	-735,2	-122,5	0,119
		(2)	-593,195026	-341,7 ± 4,8	472,61	-735,2	-122,5	0,119
 (3)	 (4)	(3)	-593,195009	-341,6 ± 4,8	471,12	-736,7	-122,0	0,095
		(4)	-593,195010	-341,6 ± 4,8	471,12	-736,7	-122,0	0,095
 (5)	 (6)	(5)	-593,194980	-341,5 ± 4,8	469,71	-738,1	-121,4	0,077
		(6)	-593,194981	-341,5 ± 4,8	469,61	-738,2	-121,4	0,076

.../...

Tabela A.42 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (7)	 (8)	(7)	-593,194609	-340,6 ± 4,8	471,98	-735,8	-121,2	0,071
		(8)	-593,194578	-340,5 ± 4,8	472,24	-735,5	-121,2	0,070
 (9)	 (10)	(9)	-593,194564	-340,5 ± 4,8	468,03	-739,7	-119,9	0,042
		(10)	-593,194566	-340,5 ± 4,8	468,05	-739,7	-120,0	0,042
 (11)	 (12)	(11)	-593,194553	-340,4 ± 4,8	465,25	-742,5	-119,0	0,029
		(12)	-593,194552	-340,4 ± 4,8	465,20	-742,6	-119,0	0,029
 (13)	 (14)	(13)	-593,194340	-339,9 ± 4,8	467,90	-739,9	-119,3	0,033
		(14)	-593,194340	-339,9 ± 4,8	467,83	-739,9	-119,3	0,032

.../...

Tabela A.42 (Continuação)

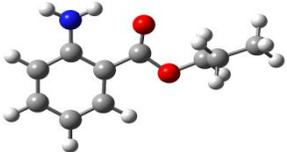
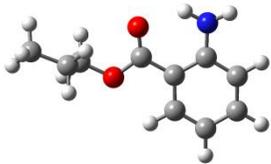
Conformação		$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i	
 (15)	 (16)	(15)	-593,194308	-339,8 ± 4,8	469,35	-738,4	-119,6	0,037
		(16)	-593,194306	-339,8 ± 4,8	468,68	-739,1	-119,4	0,034

Tabela A.43 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de de isopropilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

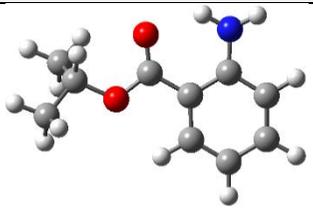
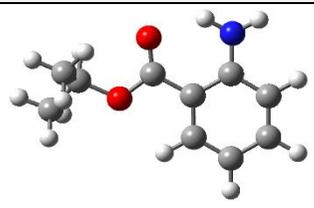
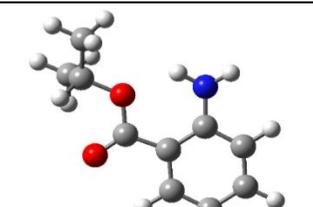
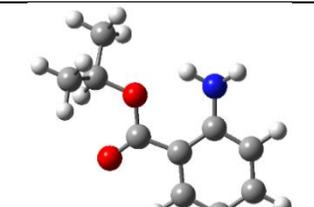
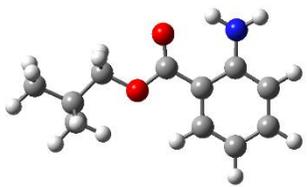
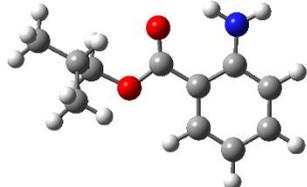
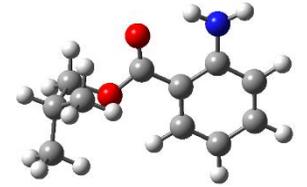
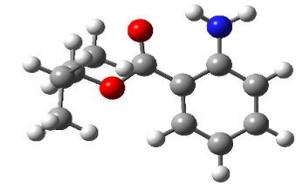
Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-593,201340	-358,7 ± 2,6	464,23	-743,5	-137,0	0,497
		(2)	-593,201317	-358,6 ± 2,6	464,23	-743,5	-136,9	0,486
 (3)	 (4)	(3)	-593,197367	-348,2 ± 2,6	465,48	-742,3	-126,9	0,009
		(4)	-593,197364	-348,2 ± 2,6	465,28	-742,5	-126,9	0,008

Tabela A.44 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^\circ$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^\circ$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de de isobutilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, $\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^\circ$ / a.u.	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-632,433176	-370,7 ± 1,9	497,86	-846,3	-118,4	0,464
		(2)	-632,433058	-370,4 ± 1,9	494,66	-849,5	-117,1	0,279
 (3)	 (4)	(3)	-632,431903	-367,3 ± 1,9	497,62	-846,6	-114,9	0,117
		(4)	-632,431903	-367,3 ± 1,9	497,62	-846,6	-114,9	0,117

.../...

Tabela A.44 (Continuação)

Conformação		$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i	
 (5)	 (6)	(5)	-632,428961	-359,6 ± 1,9	499,69	-844,5	-107,8	0,007
		(6)	-632,429279	-360,5 ± 1,9	495,46	-848,7	-107,4	0,005
 (7)	 (8)	(7)	-632,429084	-359,9 ± 1,9	495,82	-848,4	-107,0	0,005
		(8)	-632,428060	-357,3 ± 1,9	496,77	-847,4	-104,6	0,002

.../...

Tabela A.44 (Continuação)

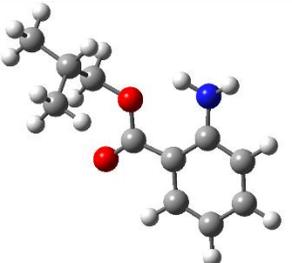
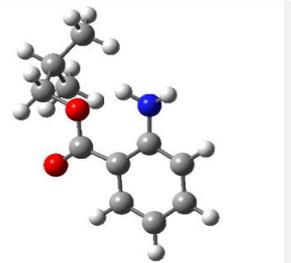
Conformação		$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i	
 (9)	 (10)	(9)	-632,427933	-356,9 ± 1,9	501,35	-842,8	-105,6	0,003
		(10)	-632,428284	-357,8 ± 1,9	493,93	-850,3	-104,3	0,001

Tabela A.45 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^\circ$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^\circ$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o antranilato de de alilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

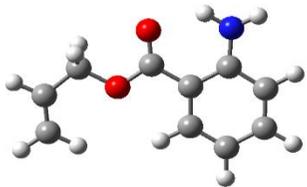
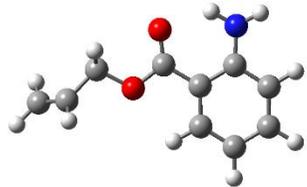
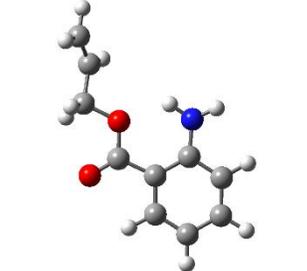
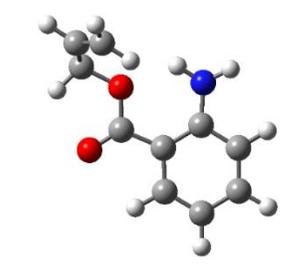
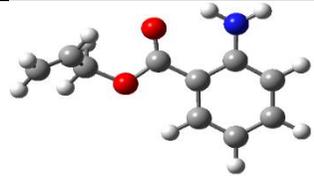
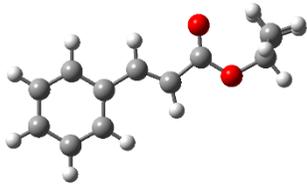
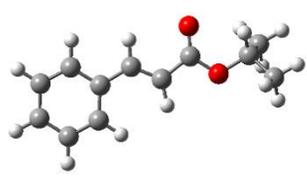
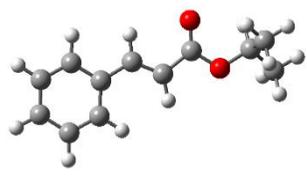
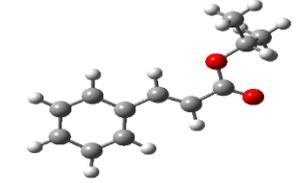
Conformação		$H_{298,15\text{K}}^\circ$ / a.u.	$\Delta_f H_m^\circ(g)$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ(g)$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ(g)$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i	
 (1)	 (2)	(1)	-591,979701	-208,0 ± 5,0	465,57	-611,5	-25,7	0,462
		(2)	-591,979623	-207,8 ± 5,0	463,78	-613,3	-24,9	0,343
 (3)	 (4)	(3)	-591,975815	-197,8 ± 5,0	464,55	-612,5	-15,2	0,007
		(4)	-591,974697	-194,9 ± 5,0	468,84	-608,3	-13,6	0,003
 (5)		(5)	-591,979606	-207,8 ± 5,0	458,81	-618,3	-23,5	0,185

Tabela A.46 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o cinamato de isopropilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-615,171950	-273,2 ± 17,9	495,46	-693,3	-66,5	0,003
		(2)	-615,176020	-283,9 ± 17,9	499,33	-689,5	-78,3	0,337
 (3)	 (4)	(3)	-615,176021	-283,9 ± 17,9	499,33	-689,5	-78,3	0,338
		(4)	-615,175159	-281,6 ± 17,9	500,73	-688,1	-76,5	0,160

.../...

Tabela A.46 (Continuação)

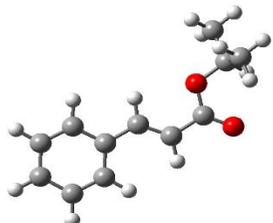
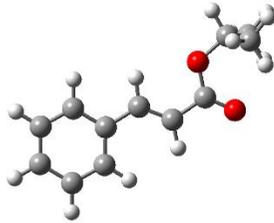
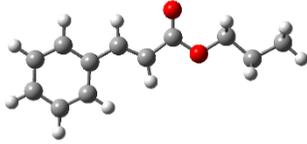
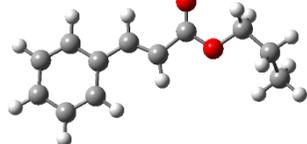
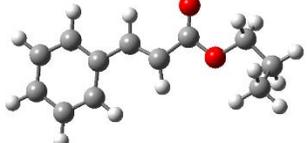
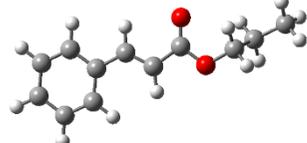
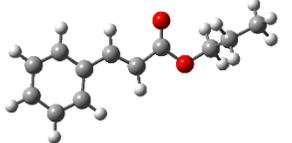
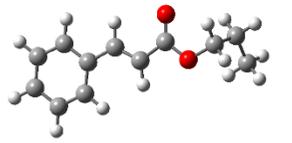
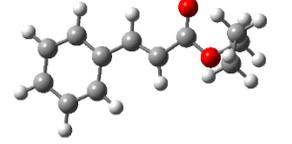
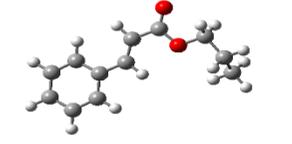
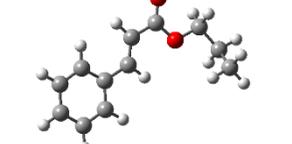
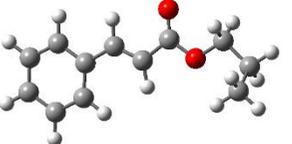
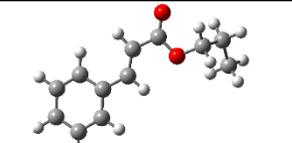
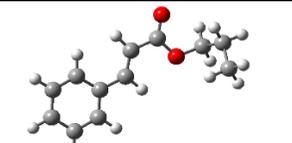
Conformação		$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	X_i	
 (5)	 (6)	(5)	-615,175159	-281,6 ± 17,9	500,74	-688,1	-76,5	0,160
		(6)	-615,171025	-270,7 ± 17,9	497,36	-688,0	-65,6	0,002

Tabela A.47 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o cinamato de propilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-615,169240	-270,3 ± 4,4	507,07	-681,7	-67,1	0,118
		(2)	-615,169526	-271,1 ± 4,4	506,10	-682,7	-67,5	0,142
 (3)	 (4)	(3)	-615,169526	-271,1 ± 4,4	506,12	-682,7	-67,5	0,142
		(4)	-615,169097	-270,0 ± 4,4	502,94	-685,8	-65,5	0,062

.../...

Tabela A.47 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (5)	 (6)	(5)	-615,169097	-270,0 ± 4,4	502,94	-685,8	-65,5	0,062
		(6)	-615,169170	-270,1 ± 4,4	502,22	-685,8	-65,7	0,067
 (7)	 (8)	(7)	-615,169169	-270,1 ± 4,4	502,20	-686,6	-65,4	0,061
		(8)	-615,168709	-268,9 ± 4,4	507,57	-686,6	-64,2	0,037
 (9)	 (10)	(9)	-615,168686	-268,9 ± 4,4	507,43	-681,2	-65,8	0,070
		(10)	-615,169526	-271,1 ± 4,4	506,09	-681,4	-67,9	0,167
 (11)	 (12)	(11)	-615,168377	-268,1 ± 4,4	503,36	-682,7	-64,5	0,042
		(12)	-615,168377	-268,1 ± 4,4	503,36	-685,4	-63,7	0,030

.../...

Tabela A.48 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o cinamato de butilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u0 (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
		(1)	-654,404109	-292,8 ± 9,8	539,05	-786,2	-58,4	0,074
(1)	(2)	(2)	-654,404527	-293,9 ± 9,8	537,73	-787,5	-59,1	0,098
		(3)	-654,404527	-293,9 ± 9,8	537,80	-787,4	-59,2	0,099
(3)	(4)	(4)	-654,404021	-292,6 ± 9,8	534,68	-790,5	-56,9	0,040

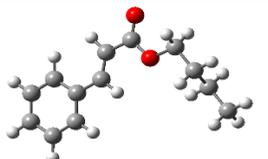
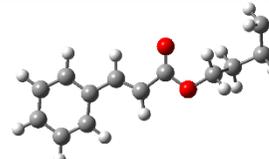
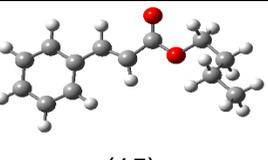
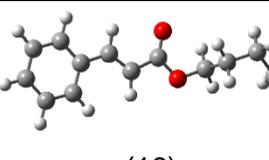
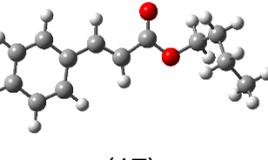
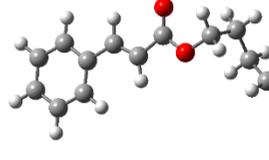
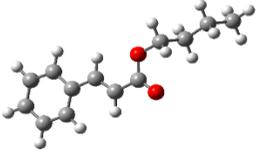
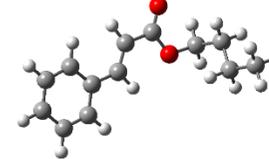
.../...

Tabela A.48 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
	(5)	(5)	-654,404020	-292,6 ± 9,8	534,70	-790,5	-56,9	0,040
	(6)	(6)	-654,404225	-293,1 ± 9,8	534,02	-791,2	-57,2	0,046
	(7)	(7)	-654,404226	-293,1 ± 9,8	534,01	-791,2	-57,2	0,046
	(8)	(8)	-654,403095	-290,2 ± 9,8	539,11	-786,1	-55,8	0,026
	(9)	(9)	-654,403077	-290,1 ± 9,8	540,53	-784,7	-56,2	0,030
	(10)	(10)	-654,403262	-290,6 ± 9,8	540,50	-784,7	-56,7	0,036
	(11)	(11)	-654,403863	-292,2 ± 9,8	539,19	-786,0	-57,8	0,058
	(12)	(12)	-654,403758	-291,9 ± 9,8	539,79	-785,4	-57,7	0,056

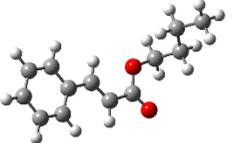
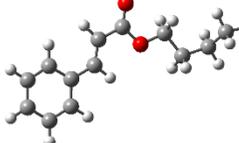
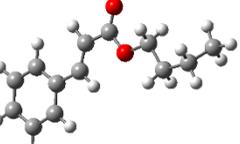
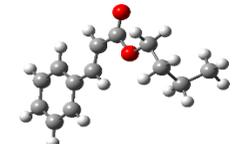
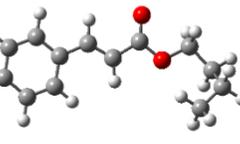
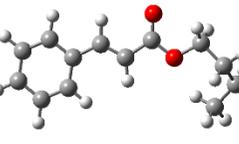
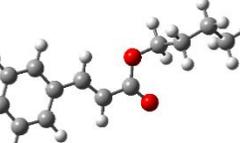
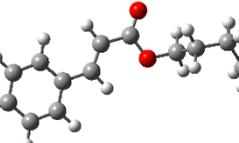
.../...

Tabela A.48 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (13)	 (14)	(13)	-654,403758	-291,9 ± 9,8	539,82	-785,4	-57,8	0,056
		(14)	-654,402963	-289,8 ± 9,8	535,02	-790,2	-54,2	0,014
 (15)	 (16)	(15)	-654,404472	-293,8 ± 9,8	533,23	-792,0	-57,7	0,054
		(16)	-654,402854	-289,5 ± 9,8	534,46	-790,7	-53,8	0,011
 (17)	 (18)	(17)	-654,403502	-291,2 ± 9,8	534,01	-791,2	-55,3	0,021
		(18)	-654,403503	-291,2 ± 9,8	534,01	-791,2	-55,4	0,021
 (19)	 (20)	(19)	-654,403106	-290,2 ± 9,8	536,93	-788,3	-55,2	0,020
		(20)	-654,403454	-291,1 ± 9,8	535,25	-790,0	-55,6	0,023

.../...

Tabela A.48 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (21)	 (22)	(21)	-654,403454	-291,1 ± 9,8	535,26	-789,9	-55,6	0,023
		(22)	-654,402231	-287,9 ± 9,8	540,33	-784,9	-53,9	0,012
 (23)	 (24)	(23)	-654,402186	-287,8 ± 9,8	539,08	-786,1	-53,4	0,010
		(24)	-654,403096	-290,2 ± 9,8	540,60	-784,6	-56,2	0,030
 (25)	 (26)	(25)	-654,402410	-288,4 ± 9,8	537,22	-788,0	-53,4	0,010
		(26)	-654,402409	-288,4 ± 9,8	537,26	-787,9	-53,4	0,010
 (27)	 (28)	(27)	-654,402035	-287,4 ± 9,8	537,23	-788,0	-52,5	0,007
		(28)	-654,401937	-287,1 ± 9,8	536,75	-788,5	-52,1	0,006

.../...

Tabela A.48 (Continuação)

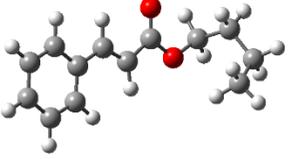
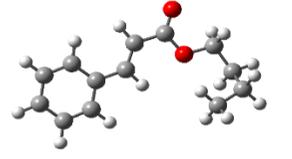
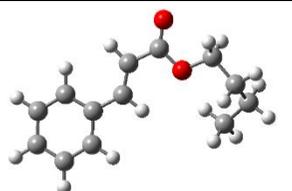
Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (29)	 (30)	(29)	-654,402392	-288,3 ± 9,8	532,49	-792,7	-52,0	0,005
		(30)	-654,402040	-287,4 ± 9,8	537,55	-787,7	-52,6	0,007
 (31)	 (32)	(31)	-654,401985	-287,3 ± 9,8	536,40	-788,8	-52,1	0,006
		(32)	-654,401774	-286,7 ± 9,8	536,80	-788,4	-51,6	0,005

Tabela A.49 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^\circ$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^\circ$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o 3-metilcinamato de metilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, $\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

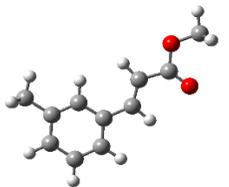
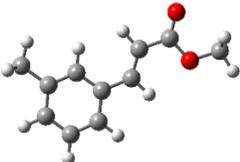
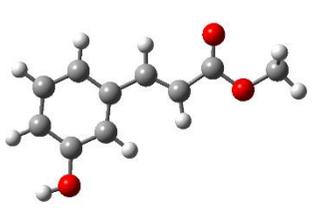
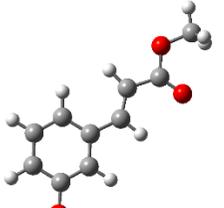
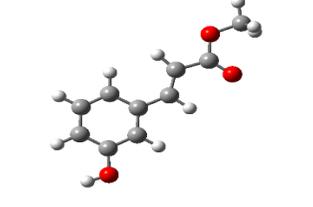
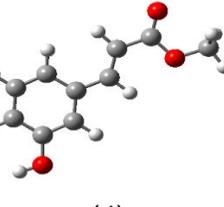
Conformação			$H_{298,15\text{K}}^\circ$ / a.u.	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-575,934482	-250,1 ± 5,5	487,17	-565,2	-81,6	0,330
		(2)	-575,934456	-250,0 ± 5,5	490,87	-561,5	-82,6	0,502
 (3)		(3)	-575,933513	-247,6 ± 5,5	490,09	-562,3	-79,9	0,168

Tabela A.50 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o 3-hidroxicinamato de metilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-611,846210	-394,9 ± 0,3	466,51	-552,0	-230,3	0,249
		(2)	-611,846122	-394,6 ± 0,3	466,75	-551,8	-230,1	0,233
 (3)	 (4)	(3)	-611,846050	-394,4 ± 0,3	466,84	-551,7	-229,9	0,218
		(4)	-611,845135	-392,0 ± 0,3	468,72	-549,8	-228,1	0,104

.../...

Tabela A.50 (Continuação)

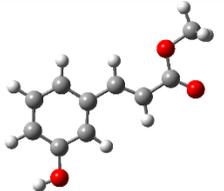
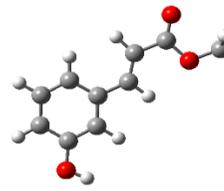
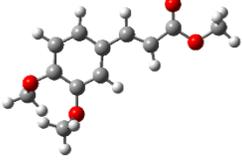
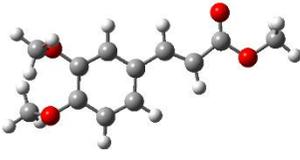
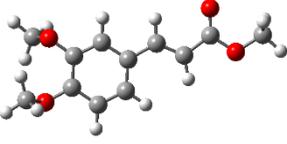
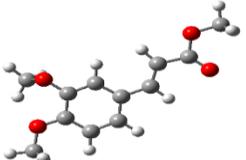
Conformação		$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i	
 (5)	 (6)	(5)	-611,845138	-392,0 ± 0,3	468,87	-549,7	-228,2	0,106
		(6)	-611,844974	-391,6 ± 0,3	468,98	-549,5	-227,8	0,090

Tabela A.51 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^\circ$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^\circ$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o 3,4-dimetoxicinamato de metilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, $\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^\circ$ / a.u.	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-765,427951	-512,1 ± 52,4	556,73	-873,2	-262,5	0,018
		(2)	-765,427681	-511,4 ± 52,4	556,82	-836,1	-262,1	0,015
 (3)	 (4)	(3)	-765,427681	-511,4 ± 52,4	557,81	-836,1	-262,1	0,015
		(4)	-765,429910	-517,2 ± 52,4	552,41	-841,5	-266,3	0,086

.../...

Tabela A.51 (Continuação)

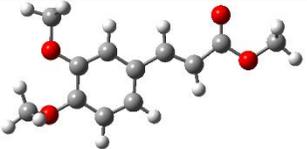
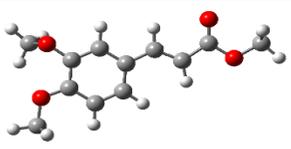
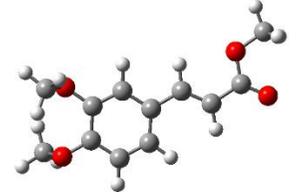
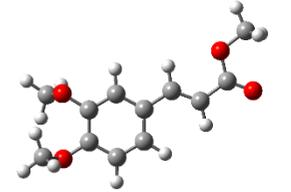
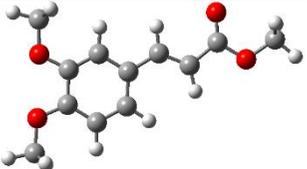
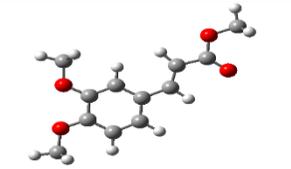
Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (5)	 (6)	(5)	-765,429136	-515,2 ± 52,4	555,89	-838,0	-265,3	0,058
		(6)	-765,429284	-515,6 ± 52,4	554,44	-839,5	-265,3	0,057
 (7)	 (8)	(7)	-765,426682	-508,8 ± 52,4	559,46	-834,5	-260,0	0,007
		(8)	-765,426682	-508,8 ± 52,4	559,46	-834,5	-260,0	0,007
 (9)	 (10)	(9)	-765,431165	-520,5 ± 52,4	548,20	-845,7	-268,4	0,196
		(10)	-765,432107	-523,0 ± 52,4	548,35	-845,6	-270,9	0,541

Tabela A.52 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o hidrocinnamato de metilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

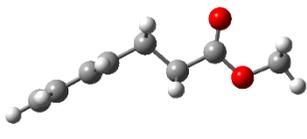
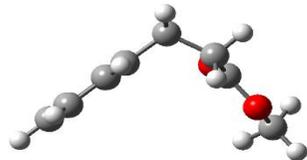
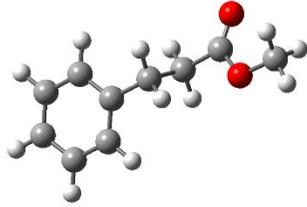
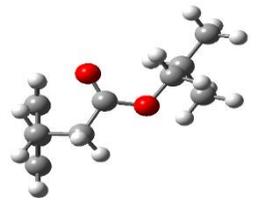
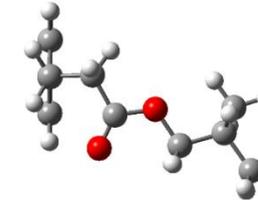
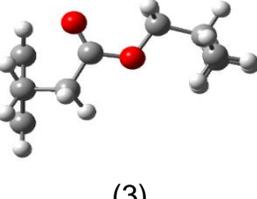
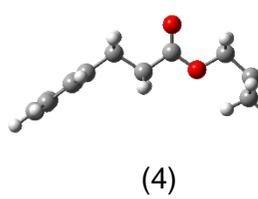
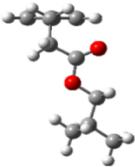
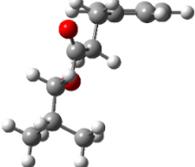
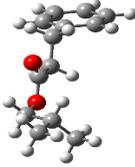
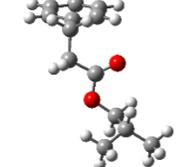
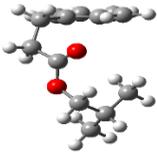
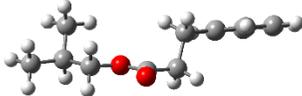
Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-537,900292	-324,1	469,93	-576,7	-152,1	0,559
		(2)	-537,901142	-326,3	455,76	-590,9	-150,1	0,250
 (3)	 (4)	(3)	-537,898976	-320,6	468,51	-578,1	-148,3	0,117
		(4)	-537,899897	-323,0	456,59	-590	-147,1	0,074

Tabela A.53 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^\circ$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^\circ$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o hidrocínato de isobutilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, $\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^\circ$ / a.u.	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-655,614548	-411,3	542,63	-913,3	-139,0	0,065
		(2)	-655,614023	-409,9	548,07	-907,8	-139,2	0,072
 (3)	 (4)	(3)	-655,613612	-408,8	544,39	-911,5	-137,1	0,030
		(4)	-655,613049	-407,3	559,94	-895,9	-140,2	0,107

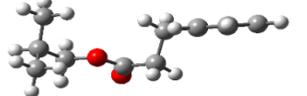
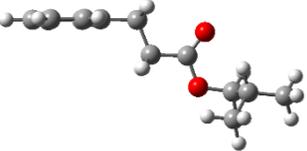
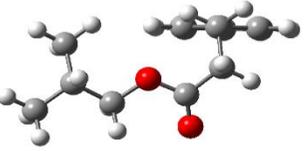
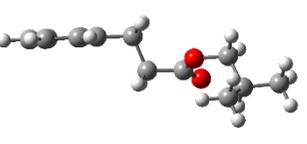
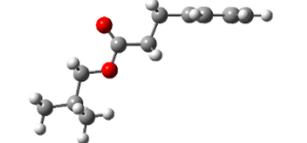
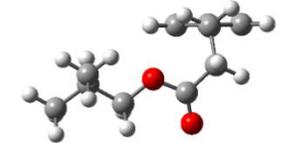
.../...

Tabela A.53 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	X_i
 (5)	 (6)	(5)	-655,613948	-409,7	546,35	-909,5	-138,5	0,054
		(6)	-655,612697	-406,4	559,49	-896,4	-139,2	0,070
 (7)	 (8)	(7)	-655,612918	-407,0	555,82	-900,1	-138,6	0,057
		(8)	-655,613706	-409,1	541,59	-914,3	-136,5	0,024
 (9)	 (10)	(9)	-655,613950	-409,7	540,56	-915,3	-136,8	0,027
		(10)	-655,611987	-404,6	560,21	-895,7	-137,5	0,036

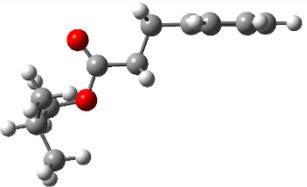
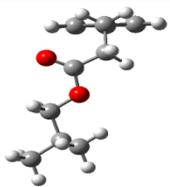
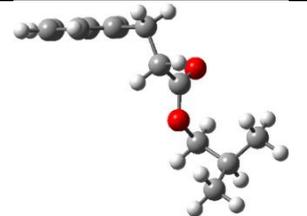
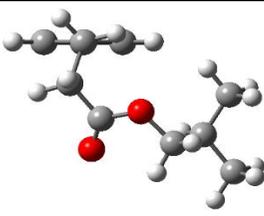
.../...

Tabela A.53 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (11)	 (12)	(11)	-655,611814	-404,1	556,75	-899,1	-136,0	0,020
		(12)	-655,611525	-403,3	558,55	-897,3	-135,8	0,018
 (13)	 (14)	(13)	-655,612918	-407,0	555,83	-900,1	-138,6	0,057
		(14)	-655,613083	-407,4	544,54	-911,3	-135,7	0,017
 (15)	 (16)	(15)	-655,612933	-407,0	545,17	-910,7	-135,5	0,016
		(16)	-655,611677	-403,7	553,88	-902,0	-134,8	0,012
 (17)	 (18)	(17)	-655,613048	-407,3	559,94	-895,9	-140,2	0,107
		(18)	-655,613071	-407,4	545,85	-910,0	-136,1	0,02

.../...

Tabela A.53 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (19)	 (20)	(19)	-655,611754	-403,9	561,44	-894,4	-137,3	0,032
		(20)	-655,613948	-409,7	546,34	-909,5	-138,5	0,054
 (21)	 (22)	(21)	-655,612461	-405,8	551,34	-904,5	-136,1	0,020
		(22)	-655,612780	-406,6	546,22	-909,7	-135,4	0,014
 (23)	 (24)	(23)	-655,610947	-401,8	555,3	-900,6	-133,3	0,007
		(24)	-655,612715	-406,5	543,67	-912,2	-134,5	0,011

.../...

Tabela A.53 (Continuação)

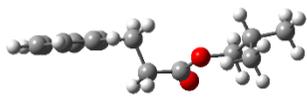
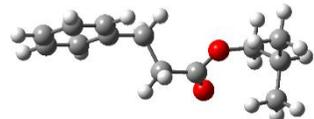
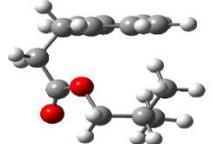
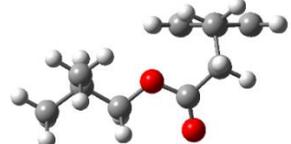
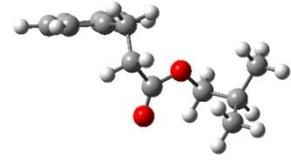
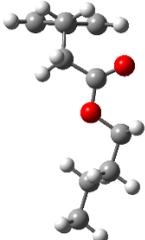
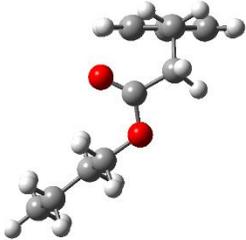
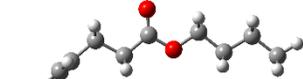
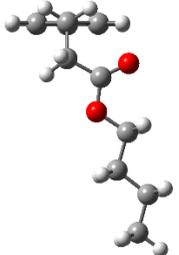
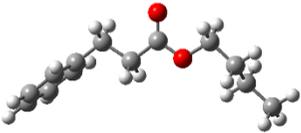
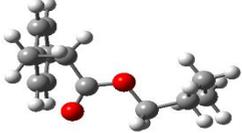
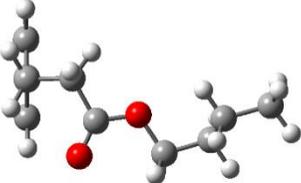
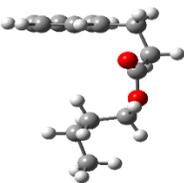
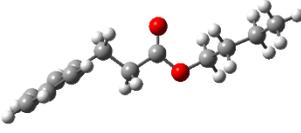
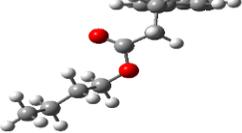
Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (25)	 (26)	(25)	-655,611738	-403,9	557,57	-898,3	-136,1	0,020
		(26)	-655,610388	-400,4	556,66	-899,2	-132,3	0,004
 (27)	 (28)	(27)	-655,611789	-404,0	539,84	-916,0	-130,9	0,003
		(28)	-655,613071	-407,4	545,83	-910,1	-136,1	0,020
 (29)		(29)	-655,611619	-403,6	549,22	-906,7	-133,3	0,006

Tabela A.54 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o hidrocínato de butilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-655,610897	-401,7	549,99	-905,9	-131,6	0,053
		(2)	-655,610628	-401,0	548,13	-907,8	-130,3	0,032
 (3)	 (4)	(3)	-655,609465	-397,9	564,98	-890,9	-132,3	0,069
		(4)	-655,610379	-400,3	551,26	-904,6	-130,6	0,035

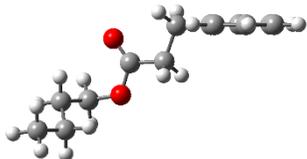
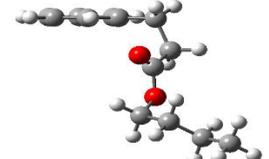
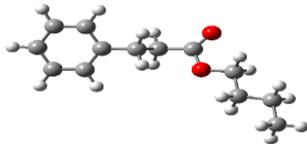
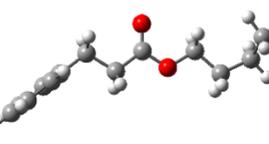
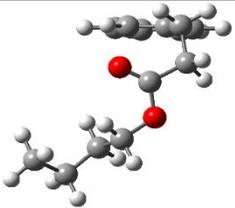
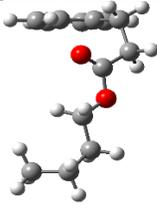
.../...

Tabela A.54 – (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (5)	 (6)	(5)	-655,609933	-399,2	561,98	-893,9	-132,6	0,080
		(6)	-655,610332	-400,2	542,76	-913,1	-128,0	0,012
 (7)	 (8)	(7)	-655,610802	-401,4	550,82	-905,1	-131,6	0,052
		(8)	-655,610479	-400,6	548,65	-907,2	-130,1	0,028
 (9)	 (10)	(9)	-655,609365	-397,7	561,54	-894,3	-131,0	0,042
		(10)	-655,610188	-399,8	547,74	-908,1	-129,1	0,019

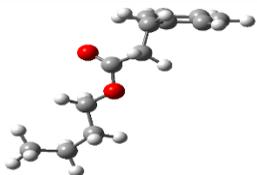
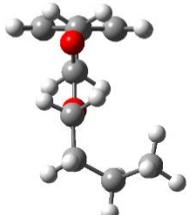
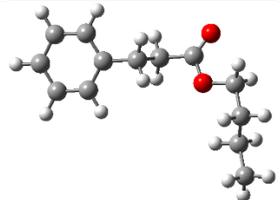
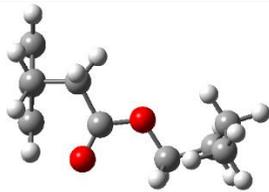
.../...

Tabela A.54 – (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	X_i
 (11)	 (12)	(11)	-655,609540	-398,1	559,69	-896,2	-130,9	0,040
		(12)	-655,610327	-400,2	547,01	-908,9	-129,2	0,020
 (13)	 (14)	(13)	-655,608255	-394,8	562,32	-893,6	-128,3	0,014
		(14)	-655,608446	-395,3	564,7	-891,2	-129,5	0,023
 (15)	 (16)	(15)	-655,609546	-398,1	548,01	-907,9	-127,5	0,009
		(16)	-655,609308	-397,5	550,15	-905,7	-127,5	0,010

.../...

Tabela A.54 – (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	X_i
 (17)	 (18)	(17)	-655,609374	-397,7	556,55	-899,3	-129,6	0,023
		(18)	-655,608824	-396,2	556,46	-899,4	-128,1	0,013
 (19)	 (20)	(19)	-655,609452	-397,9	546,95	-908,9	-126,9	0,008
		(20)	-655,609211	-397,3	559,78	-896,1	-130,1	0,029
 (21)	 (22)	(21)	-655,608678	-395,9	561,15	-894,7	-129,1	0,019
		(22)	-655,610088	-399,6	549,55	-906,3	-129,3	0,020

.../...

Tabela A.54 – (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	X_i
 (23)	 (24)	(23)	-655,608265	-394,8	559,91	-896	-127,6	0,011
		(24)	-655,609501	-398,0	557,97	-897,9	-130,3	0,032
 (25)	 (26)	(25)	-655,610256	-400,0	548,9	-907	-129,6	0,024
		(26)	-655,609442	-397,9	551,25	-904,6	-128,2	0,013
 (27)	 (28)	(27)	-655,608284	-394,8	560,58	-895,3	-127,9	0,012
		(28)	-655,608110	-394,4	559,47	-896,4	-127,1	0,009

.../...

Tabela A.54 – (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (29)	 (30)	(29)	-655,608953	-396,6	550,77	-905,1	-126,7	0,007
		(30)	-655,608196	-394,6	560,43	-895,5	-127,6	0,011
 (31)	 (32)	(31)	-655,609141	-397,1	547,73	-908,2	-126,3	0,006
		(32)	-655,609933	-399,2	562,01	-893,9	-132,7	0,081
 (33)	 (34)	(33)	-655,609646	-398,4	551,99	-903,9	-128,9	0,018
		(34)	-655,608835	-396,3	561,11	-894,8	-129,5	0,023

.../...

Tabela A.54 – (Continuação)

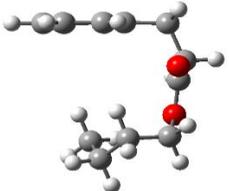
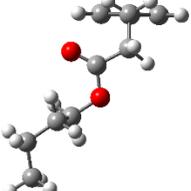
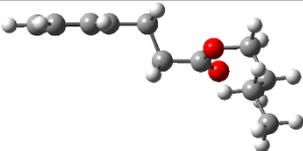
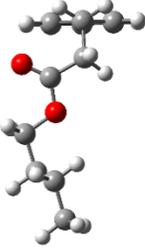
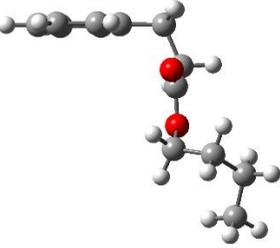
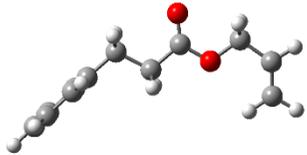
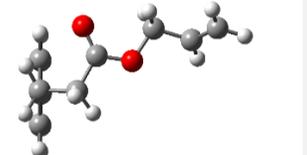
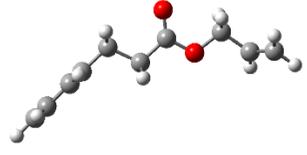
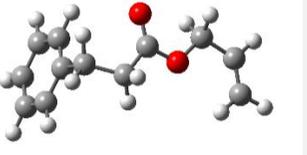
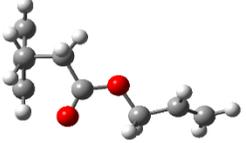
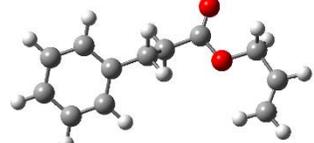
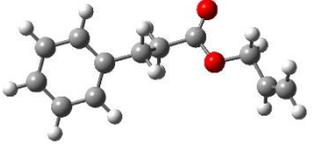
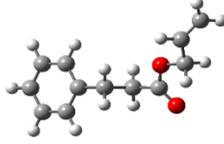
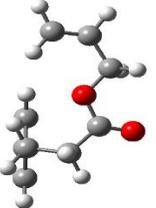
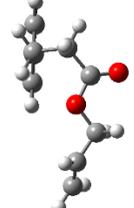
Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	X_i
 (35)	 (36)	(35)	-655,610614	-400,9	538,69	-917,2	-127,5	0,010
		(36)	-655,609026	-396,8	547,58	-908,3	-126,0	0,005
 (37)	 (38)	(37)	-655,608278	-394,8	558,28	-897,6	-127,2	0,009
		(38)	-655,609859	-399,0	549,2	-906,7	-128,6	0,016
 (39)	 (40)	(39)	-655,610802	-401,4	550,75	-905,1	-131,6	0,053
		(40)	-655,609640	-398,4	547,14	-908,7	-127,4	0,010

Tabela A.55 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o hidrocínato de alilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-615,159833	-248,3	521,52	-667,3	-49,3	0,115
		(2)	-615,160585	-250,3	511,22	-677,6	-48,3	0,074
 (3)	 (4)	(3)	-615,159638	-247,8	523,66	-665,1	-49,5	0,122
		(4)	-615,160653	-250,4	510,37	-678,4	-48,2	0,072

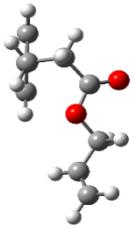
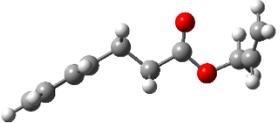
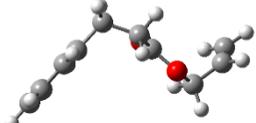
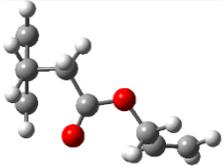
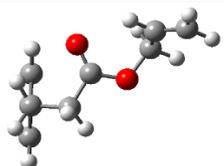
.../...

Tabela A.55 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (5)	 (6)	(5)	-615,160476	-250,0	510,81	-678,0	-47,8	0,063
		(6)	-615,158670	-245,2	520,25	-668,5	-45,9	0,029
 (7)	 (8)	(7)	-615,158486	-244,8	522,78	-666,0	-46,2	0,032
		(8)	-615,158320	-244,3	521,23	-667,6	-45,3	0,023
 (9)	 (10)	(9)	-615,160342	-249,6	504,68	-684,1	-45,7	0,026
		(10)	-615,160062	-248,9	508,73	-680,1	-46,1	0,032

.../...

Tabela A.55 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (11)	 (12)	(11)	-615,159615	-247,7	512,22	-676,6	-46,0	0,030
		(12)	-615,160212	-249,3	510,38	-678,4	-47,0	0,045
 (13)	 (14)	(13)	-615,159322	-247,0	521,12	-667,7	-47,9	0,064
		(14)	-615,160160	-249,2	509,02	-679,8	-46,5	0,036
 (15)	 (16)	(15)	-615,160832	-250,9	505,90	-682,9	-47,3	0,051
		(16)	-615,160653	-250,4	505,55	-683,2	-46,7	0,040

.../...

Tabela A.55 (Continuação)

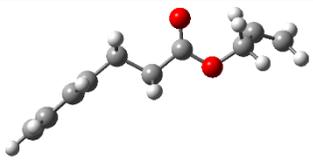
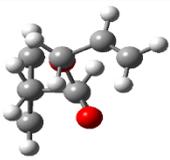
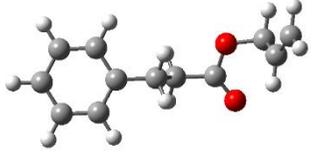
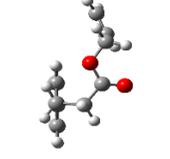
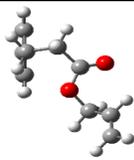
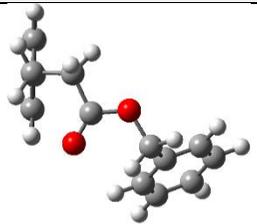
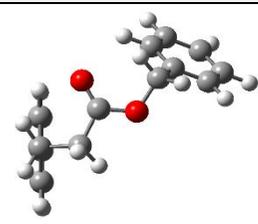
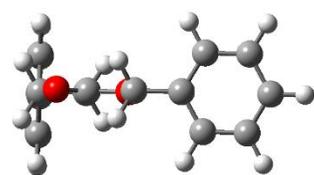
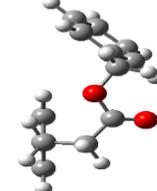
Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (17)	 (18)	(17)	-615,159789	-248,2	518,40	-670,4	-48,3	0,076
		(18)	-615,157954	-243,4	521,23	-667,6	-44,3	0,015
 (19)	 (20)	(19)	-615,158714	-245,4	514,55	-674,2	-44,3	0,015
		(20)	-615,160498	-250,0	502,20	-686,6	-45,3	0,023
 (21)		(21)	-615,159569	-247,6	507,81	-681,0	-44,6	0,017

Tabela A.56 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o hidrocínato de benzilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

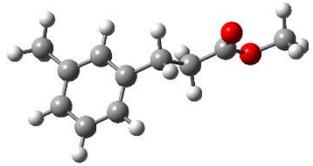
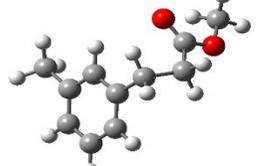
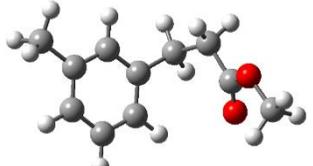
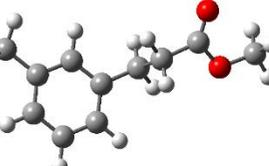
Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-768,562678	-226,4	566,02	-776,4	5,1	0,088
		(2)	-768,562679	-226,4	566,07	-776,4	5,1	0,089
 (3)	 (4)	(3)	-768,560786	-221,4	590,38	-752,0	2,8	0,223
		(4)	-768,564388	-230,9	556,23	-786,2	3,5	0,166

.../...

Tabela A.56 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
		(5)	-768,562000	-224,6	574,73	-767,7	4,3	0,123
		(6)	-768,561736	-223,9	571,61	-770,8	5,9	0,064
		(7)	-768,562617	-226,2	562,82	-779,6	6,2	0,056
		(8)	-768,559857	-219,0	594,60	-747,8	4,0	0,138
		(9)	-768,560990	-222,0	569,07	-773,4	8,6	0,022
		(10)	-768,560263	-220,1	573,16	-769,3	9,3	0,016
		(11)	-768,561455	-223,2	562,14	-780,3	9,5	0,015

Tabela A.57 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o 3-metilhidrocínato de metilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-577,139576	-356,3	517,73	-665,3	-157,9	0,301
		(2)	-577,140495	-358,7	512,50	-670,5	-158,8	0,425
 (3)	 (4)	(3)	-577,140361	-358,3	501,70	-681,3	-155,2	0,100
		(4)	-577,138331	-353,0	514,33	-668,7	-153,6	0,054

.../...

Tabela A.57 (Continuação)

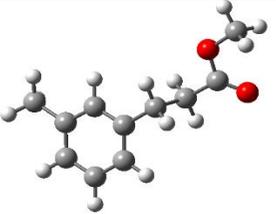
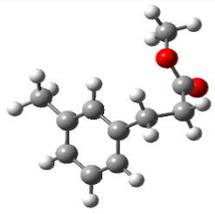
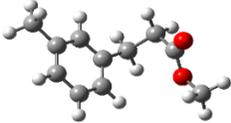
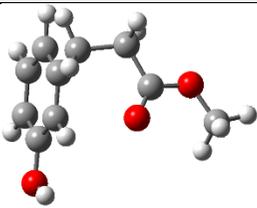
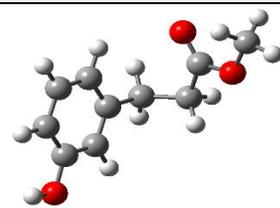
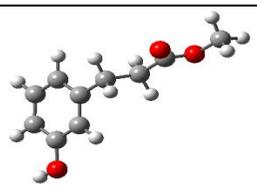
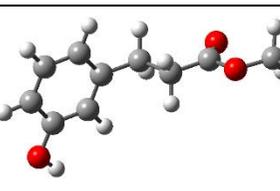
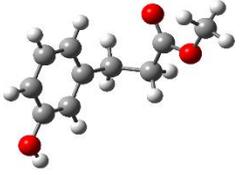
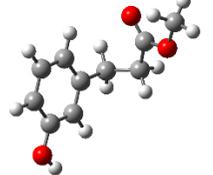
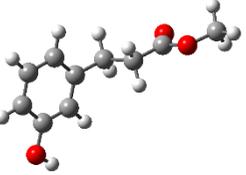
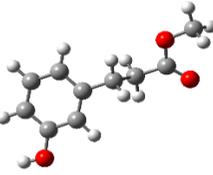
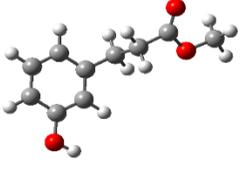
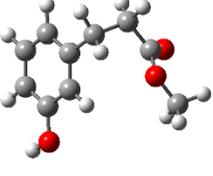
Conformação		$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i	
 (5)	 (6)	(5)	-577,138278	-352,9	515,86	-667,2	-154,0	0,061
		(6)	-577,139286	-355,5	501,03	-682,0	-152,2	0,030
 (7)		(7)	-577,139262	-355,5	501,09	-682,0	-152,1	0,029

Tabela A.58 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o 3-hidroxi-hidrocinnato de metilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$, $\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ e $\Delta_f G_m^{\circ}(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625.50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(g)$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(g)$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(g)$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-613,053332	-503,7	476,74	-672,5	-303,2	0,107
		(2)	-613,052554	-501,7	478,89	-670,3	-301,8	0,061
 (3)	 (4)	(3)	-613,051814	-499,8	492,36	-656,8	-303,9	0,140
		(4)	-613,051648	-499,3	493,04	-656,2	-303,7	0,128

.../...

Tabela A.58 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	X_i
 (5)	 (6)	(5)	-613,052283	-501,0	478,99	-670,2	-301,2	0,046
		(6)	-613,051815	-499,8	492,34	-656,9	-303,9	0,140
 (7)	 (8)	(7)	-613,051648	-499,3	493,02	-656,2	-303,7	0,128
		(8)	-613,050384	-496,0	490,74	-658,5	-299,7	0,025
 (9)	 (10)	(9)	-613,050286	-495,7	491,03	-658,2	-299,5	0,024
		(10)	-613,051685	-499,4	478,87	-670,3	-299,6	0,024

.../...

Tabela A.58 (Continuação)

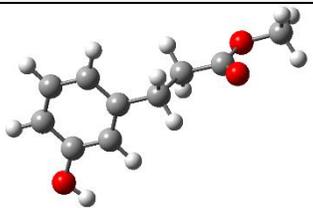
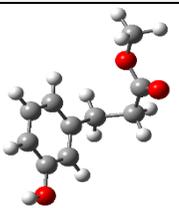
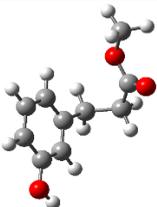
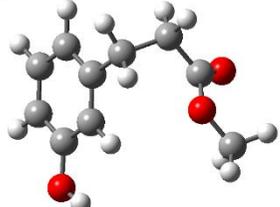
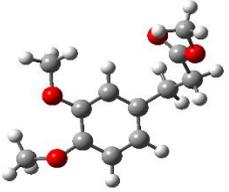
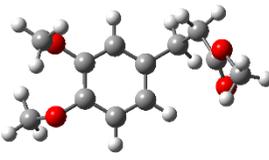
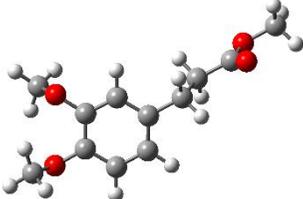
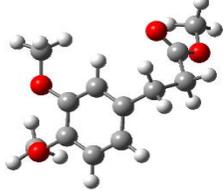
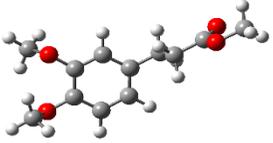
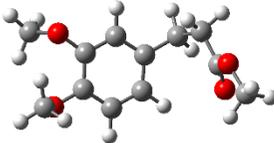
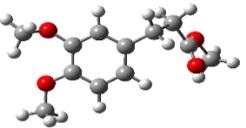
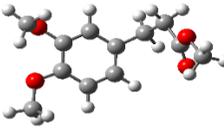
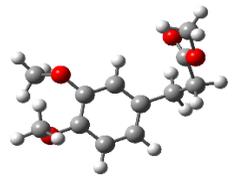
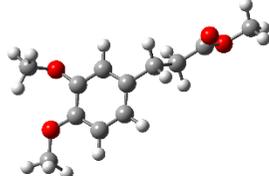
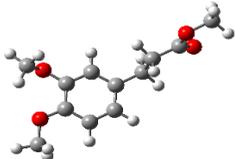
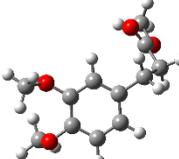
Conformação			$H_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{ K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (11)	 (12)	(11)	-613,051648	-499,3	493,04	-656,2	-303,7	0,128
		(12)	-613,051367	-498,6	478,91	-670,3	-298,7	0,017
 (13)	 (14)	(13)	-613,051227	-498,2	479,17	-670,0	-298,4	0,016
		(14)	-613,051218	-498,2	479,48	-669,7	-298,5	0,016

Tabela A.59 – Entalpias absolutas padrão, $H_{298,15\text{K}}^\circ$, e entropias, $S_{298,15\text{K}}^\circ$, obtidos pelo método composto G3(MP2)//B3LYP para o 3,4-dimetoxihidrocinnato de metilo também as correspondentes entalpias, entropias e energia de Gibbs de formação no estado gasoso estimadas, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, $\Delta_f S_m^\circ(g)$ e $\Delta_f G_m^\circ(g)$, a 298,15 K, e a composição conformacional, χ_i . 1 a. u. (Hartree) corresponde a 2625,50 kJ·mol⁻¹.

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^\circ$ / a.u.	$\Delta_f H_m^\circ(g)$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^\circ$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ(g)$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ(g)$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (1)	 (2)	(1)	-766,635951	-619,2	564,62	-960,0	-333,0	0,062
		(2)	-766,633603	-613,1	570,01	-954,6	-328,4	0,010
 (3)	 (4)	(3)	-766,632623	-610,5	583,87	-940,7	-330,0	0,019
		(4)	-766,635760	-618,7	565,02	-959,6	-332,6	0,053

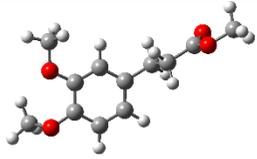
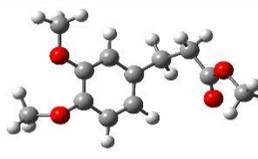
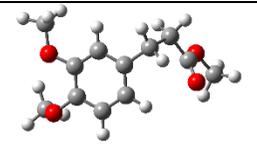
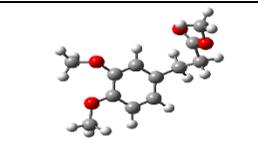
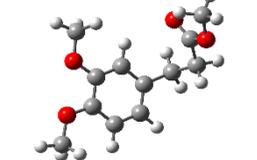
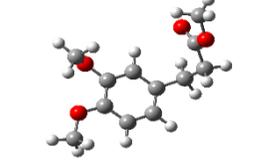
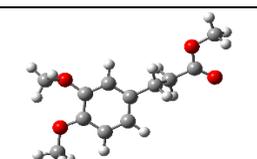
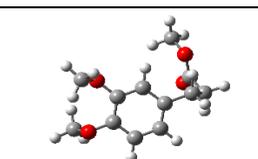
.../...

Tabela A.59 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (5)	 (6)	(5)	-766,632708	-610,7	583,28	-941,3	-330,0	0,019
		(6)	-766,633636	-613,1	569,63	-955,0	-328,4	0,010
 (7)	 (8)	(7)	-766,634908	-616,5	566,73	-957,9	-330,9	0,026
		(8)	-766,634837	-616,3	567,59	-957,0	-331,0	0,027
 (9)	 (10)	(9)	-766,633521	-612,8	568,65	-956,0	-327,8	0,008
		(10)	-766,633810	-613,6	579,68	-944,9	-331,9	0,039
 (11)	 (12)	(11)	-766,633719	-613,4	580,67	-943,9	-331,9	0,040
		(12)	-766,633547	-612,9	570,20	-954,4	-328,4	0,010

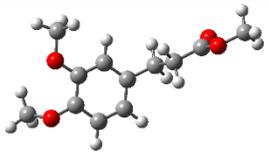
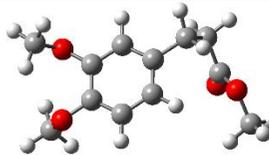
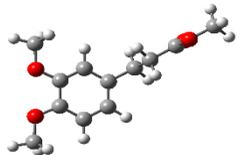
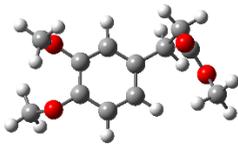
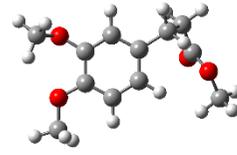
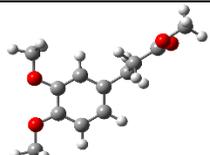
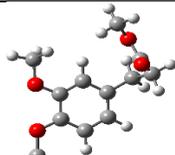
.../...

Tabela A.59 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (13)	 (14)	(13)	-766,633941	-613,9	581,05	-943,6	-332,6	0,053
		(14)	-766,634611	-615,7	566,88	-957,7	-330,2	0,020
 (15)	 (16)	(15)	-766,634568	-615,6	567,47	-957,1	-330,2	0,020
		(16)	-766,634582	-615,6	567,79	-956,8	-330,3	0,021
 (17)	 (18)	(17)	-766,637222	-622,6	559,57	-965,0	-334,8	0,130
		(18)	-766,634561	-615,6	568,70	-955,9	-330,6	0,023
 (19)	 (20)	(19)	-766,632494	-610,1	579,73	-944,9	-328,4	0,010
		(20)	-766,632792	-610,9	570,29	-954,3	-326,4	0,004

.../...

Tabela A.59 (Continuação)

Conformação			$H_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / a.u.	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	$S_{298,15\text{K}}^{\circ}$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$ / kJ·mol ⁻¹	χ_i
 (21)	 (22)	(21)	-766,633942	-613,9	581,09	-943,5	-332,6	0,054
		(22)	-766,632492	-610,1	570,66	-954,0	-325,7	0,003
 (23)	 (24)	(23)	-766,635357	-617,7	575,52	-949,1	-334,7	0,123
		(24)	-766,636219	-619,9	562,17	-962,4	-333,0	0,062
 (25)	 (26)	(25)	-766,632626	-610,5	571,28	-953,3	-326,3	0,004
		(26)	-766,633449	-612,7	567,53	-957,1	-327,3	0,006
 (27)	 (28)	(27)	-766,635358	-617,7	575,48	-949,1	-334,7	0,122
		(28)	-766,635287	-617,5	562,01	-962,6	-330,5	0,022

Referências Bibliográficas

- ¹ D. Voudouri, C. Tesseromatics, *Perfumery from Myth to Antiquity*, *Int. J. Pharm. Med.* 3 (2015) 41-45.
- ² G. Stefania, A. Vâtcă, S. Vâtcă, *The History and Use of Perfume in Human Civilization*, *Agric. Sci. Pract.* 103 (2017) 161-166.
- ³ P. Burger, H- Plainfossé, X. Brochet, F. Chemat, X. Fernandez, *Extraction of Natural Fragrance Ingredients: History and Future Trends*, *Chem. Biodivers.* 16 (2019) e1900424.
- ⁴ <http://news.bbc.co.uk/2/hi/europe/4364469.stm> consultado a 13 de dezembro 2021.
- ⁵ D. Pybus, C. S. Sell, *The Chemistry of Fragrances*, Chapter 2, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
- ⁶ M. Y. Gada, *Rethinking the Impact of the Crusades on the Mulsim-Christian thought and development*, *Qudus Int. J. Islam. Stud.* 5 (2017) 1-28.
- ⁷ M. D. N. Ahmed, S. Naziya, K. Supriya, S. A. Ahmed, G. Kalyani, S. Gnaneshwari, K. N. V. Rao, K. R. Dutt, *A Review on Perfumery*, *World J. Pharm. Sci.* 7 (2019) 56-68.
- ⁸ <https://perfumesociety.org/history/louis-xiv-the-sweetest-smelling-king-of-all/> consultado em março de 2022.
- ⁹ <https://www.perfume.com/article-the-history-of-eau-de-cologne> consultado em dezembro de 2022
- ¹⁰ B. Bridges, *Fragrance: emerging health and environmental concerns*, *Flavour Fragr. J.* 17 (2002) 361-371.
- ¹¹ A. Steinemann, *Fragranced consumer products: exposures and effects from emissions*, *Air Qual. Atmos. Health* 9 (2016) 861-866.
- ¹² V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. van der Ploeg, S. E. A. T. M. van de Zee, C. J. Ritsema, *Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management*, *Int. Soil Water Conserv. Res.* 3 (2015) 57-65.
- ¹³ J. M. Braush, G. M. Rand, *A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity*, *Chemosphere* 82 (2011) 1518-1532.
- ¹⁴ R. Loos, R. Carvalho, D. C. António, S. Comero, G. Locoro, S. Tavazzi, B. Paracchini, M. Ghiani, T. Lettieri, L. Blaha, B. Jarosova, S. Voorspoels, K. Servaes, P. Haglund, J. Fick, R. H. Lindberg, D. Schwesig, B. M. Gawlik, *EU-wide monitoring survey on the emerging polar organic contaminantes in wastewater treatment plant effluents*, *Water Res.* 47, 2013, 6475-6487.

-
- ¹⁵ A. I. Stefanakis, J. A. Becker, 2015, A review of emerging contaminants in water: classification, sources, and potential risks, In impact of water pollution on human health and environmental sustainability (1st Edition).
- ¹⁶ B. Liebl, S. Ehrenstorfer, Nitro musk in human milk, *Chemosphere* 27 (2003) 2253-2260.
- ¹⁷ G. Rimkus, B. Rimkus, M. Wolf, Nitro musks in human adipose tissue and breast milk, *Chemosphere* 28 (1994) 421-432.
- ¹⁸ H.-P. Hunter, P. Wallner, W. Hartl, M. Uhl, G. Lorbeer, R. Gminski, V. Mersh-Sundermann, M. Kundi, Higher blood concentrations of synthetic musks in women above fifty years than in younger women, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 213 (2010) 124-130.
- ¹⁹ G. Carlsson, S. Örn, P. L. Andersson, H. Söderström, L. Norrgren, The impact of musk ketone on reproduction in zebrafish (*Danio rerio*), *Mar. Environ. Res.* 50 (2000) 237-241.
- ²⁰ L. Wollenberger, M. Breitholz, K. O. Kusk, and B.-E. Bengtsson, Inhibition of larval development of the marine copepod *Acartia tonsa* by four synthetic musk substances, *Sci. Total Environ.* 305 (2003) 53-64.
- ²¹ T. Luckenbach, D. Epel, Nitromusk and polycyclic musk compounds as long-term inhibitors of cellular xenobiotic defence systems mediated by multidrug transporters, *Environ. Health Perspect.* 113 (2005) 17-24.
- ²² EC. 1967. "Council Directive of 27 July 1967 on the approximation of the laws, regulations and administrative processes relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances (67/548/EEC)". *Official Journal of the European Communities* 196.
- ²³ EC. 1993a. "Commission Directive 93/67/EEC of 20 July 1993, laying down the principles for the assessment of risks to man and the environment of existing substances in accordance with Council Directive 67/548/EEC". *Official Journal of the European Communities* L227.
- ²⁴ EC. 1993b. "Council Regulation (EC) 793/93 of 23 March 1993 on the evaluation and control of the risks of existing substances". *Official Journal of the European Communities* L84.
- ²⁵ EC. 1994. "Commission Regulation (EC) 1488/94 of 28 June 1994, laying down the principles for the assessment of risks to man and the environment of existing substances in accordance with Council Regulation (EEC) No 793/93". *Official Journal of the European Communities* L161.

- ²⁶ EC. 1998. "Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council of 16 February 1998 concerning the placing of biocidal products on the market". Official Journal of the European Communities L123.
- ²⁷ EC. 2003. "Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC, Commission Regulation (EC) No 1488/94 and Directive 98/8/EC". European Chemicals Bureau.
- ²⁸ T. G. Vermeire, D. T. Jager, B. Bussian, J. Devillers, K. den Haan, B. Hansen, I. Lundberg, H. Niessen, S. Robertson, H. Tyle, P. T. J. van der Zandt. 1997. "European Union System for Evaluation of Substances (EUSES). Principles and structure". *Chemosphere* 34 (8):1823-1836.
- ²⁹ T. Vermeire, M. Rikken, L. Attias, P. Boccardi, G. Boeije, D. Brooke, J. Bruijin, M. Comber, B. Dolan, S. Fischer, G. Heinemeyer, V. Koch, J. Lijzen, B Müller, R. Murray-Smith and J. Tadeo. "European Union System for the Evaluation of Substances: the second version". *Chemosphere* 59 (2005) 473-485.
- ³⁰ C. D. Money, S. Jacobi, M. G. Penman, C. Rodriguez, C. Rooij, and G. Veenstra. 2007. "The ECETOC approach to targeted risk assessment; lessons and experiences relevant to REACH". *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 17 (2007) S67-S71.
- ³¹ <https://www.ecetoc.org/tools/tra-main/> consultado em dezembro 2022.
- ³² M. J. Ramos-Peralonso, Chemical Safety Assessment and Reporting Tool (Chesar), REACH, *Encyclopedia of Toxicology* 1 (2014) 797-800.
- ³³ <https://chesar.echa.europa.eu/> consultado em dezembro de 2022.
- ³⁴ <https://www.easytra.com/> consultado em dezembro de 2022.
- ³⁵ <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/projects/focus-dg-sante> consultado em dezembro de 2022.
- ³⁶ R. A. Ford, B. Domeyer, O. Easterday, K. Maier, and J. Middleton. "Criteria for development of a database for safety evaluation of fragrance ingredients". *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 31 (2000) 166-181.
- ³⁷ D. R. Bickers, P. Calow, H. A. Greim, J. M. Hanifin, A. E. Rogers, J-H. Saurat, I. G. Sipes, R. L. Smith, H. Tagami. "The safety assessment of fragrance materials". *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 37 (2003) 218-273.
- ³⁸ M. A. R. Martins, L. P. Silva, O. Ferreira, B. Schröder, J. A. P. Coutinho, S. P. Pinho, Terpenes solubility in water and their environmental distribution, *J. Mol. Liq.* 241 (2017) 996-1002.
- ³⁹ S. I. Sandler, S.-T. Lin, A. K. Sum, The use of quantum chemistry to predict phase behavior for environmental and process engineering, *Fluid Phase Equilib.* 194 (2002) 61-75.

-
- ⁴⁰ P. R. Duchowicz, QSPR studies on water solubility, octanol-water partition coefficient and vapour pressure of pesticides, *SAR QSAR Environ. Res.* 31 (2020) 135-148.
- ⁴¹ A. Noble, Partition Coefficients (n-octanol-water) for pesticides, *J. Chromotogr.* 642 (1993) 3-14.
- ⁴² J. Devillers, Calculation of octanol/water partition coefficients for pesticides: A comparative study, *SAR QSAR Environ. Res.* 10 (1999) 249-262.
- ⁴³ F. Wania, D. Mackay, The evolution of mass balance models of persistente organic pollutant fate in the environment, *Environ. Pollut.* 100 (1999) 223-240.
- ⁴⁴ ECETOC (European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals). 2003. (Q)SARs: evaluation of the commercially available software for human health and environmental endpoints with respect to chemical management applications. Technical report No. 89, ISSN-0773-8072-89.
- ⁴⁵ ECHA (European Chemicals Agency). 2008. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.6: QSARs and grouping of chemicals – Guidance for the implementation of REACH.
- ⁴⁶ A. M. Api, D. Belsito, M. Bruze, P. Cadby, P. Calow, M. L. Dagli, W. Dekant, G. Ellis, A. D. Freyer, M. Fukayama, P. Griem, C. Hickey, L. Kromidas, J.F. Lalko, D. C. Liebler, Y. Miyachi, V. T. Politano, K. Renskers, G. Ritacco, D. Salvito, T. W. Schultz, I. G. Sipes, B. Smith, D. Vitale, D. K. Wilcox "Criteria for the Research Institute for Fragrance Materials, Inc. (RIFM) safety evaluation process for fragrance ingredients". *Food Chem. Toxicol.* 82 (2015) S1-S19.
- ⁴⁷ EC. 2009. "Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products". *Official Journal of the European Communities* L342.
- ⁴⁸ J. Wang, V. de Luca, The biosynthesis and regulation of biosynthesis of Concord grape fruit esters, including "foxy" methylanthranilate, *Plant. J.* 44 (2005) 606-619.
- ⁴⁹ C. Gambetta, J. Natera, W. A. Massad, N. A. García, Methyl anthranilate as generator and quencher of reactive oxygen species: a photochemical study, *J. Photochem. Photobiol.* 269 (2013) 27-33.
- ⁵⁰ B. Wang, W. Ran, S. Li, Liquid-liquid equilibria for systems of water + methanol + methyl anthranilate at several temperatures, *Fluid Phase Equilib.* 310 (2011) 56-62.
- ⁵¹ G. M. Lanzafame, M. Sarakha, D. Fabbri, D. Vione, Degradation of methyl 2-aminobenzoate (methyl anthranilate) by H₂O₂/UV: Effect of inorganic anions and derived radicals, *Molecules* 22 (2017) 619.
- ⁵² S. P. Bhatia, G. A. Wellington, J. Cocchiara, J. Lalko, C. S. Letizia, A. M. Api, Fragrance material review on ethyl cinnamate, *Food Chem. Toxicol.* 45 (2007) S90-S94.

- ⁵³ S. P. Bhatia, G. A. Wellington, J. Cocchiara, J. Lalko, C. S. Letizia, A. M. Api, Fragrance material review on allyl cinnamate, *Food Chem. Toxicol.* 45 (2007) S24-S28.
- ⁵⁴ A. M. Api, D. Belsito, D. Botelho, M. Bruze, G. A. Burton Jr., J. Buschmann, M.A. Cancellieri, M.L. Dagli, M. Date, W. Dekant, C. Deodhar, A.D. Fryer, L. Jones, K. Joshi, M. Kumar, A. Lapczynski, M. Lavelle, I. Lee, D. C. Liebler, H. Moustakas, M. Na, T. M. Penning, G. Ritacco, J. Romine, N. Sadekar, T. W. Shultz, D. Slechnik, F. Siddiqi, I. G. Sipes, G. Sullivan, Y. Thakkar, Y. Tokura, RIFM fragrance ingredient safety assessment, isobutyl cinnamate, CAS Registry Number 122-67-8, *Food Chem. Toxicol.* 156 (2021) 112456.
- ⁵⁵ A. M. Api, D. Belsito, S. Biserta, D. Botelho, M. Bruze, G. A. Burton Jr., J. Buschmann, M.A. Cancellieri, M.L. Dagli, M. Date, W. Dekant, C. Deodhar, A.D. Fryer, S. Gadhia, L. Jones, K. Joshi, A. Lapczynski, M. Lavelle, D. C. Liebler, M. Na, D. O'Brien, A. Patel, T. M. Penning, G. Ritacco, F. Rodriguez-Roper, J. Romine, N. Sadekar, D. Salvito, T. W. Shultz, F. Siddiqi, I. G. Sipes, G. Sullivan, Y. Thakkar, Y. Tokura, S. Tsang, RIFM fragrance ingredient safety assessment, benzyl cinnamate, CAS Registry Number 103-41-3, *Food Chem. Toxicol.* 141 (2020) 111381.
- ⁵⁶ J. L. Cummings, M. L. Avery, P. A. Pochop, J. E. Davis Jr., D. G. Decker, H. W. Krupa, J. W. Johnson, Evaluation of a methyl anthranilate formulation for reducing bird damage to blueberries, *J. Crop Prot.* 14 (1995) 257-259.
- ⁵⁷ J. R. Mason, L. Clark, Evaluation of methyl anthranilate and activated charcoal as snow goose grazing deterrents, *J. Crop Prot.* 14 (1995) 467-469.
- ⁵⁸ N. M. Marples, T. J. Roper, Response of domestic chicks to methyl anthranilate odour, *Anim. Behav.* 53 (1997) 1263-1270.
- ⁵⁹ S. Richard, D. C. Davies, Comparison of methyl anthranilate and denatonium benzoate as aversants for learning in chicks, *Physiol. Behav.* 70 (2000) 521-525.
- ⁶⁰ E. J. Bernklau, B. E. Hibbard, A. P. Norton, L. B. Bjostad, Methyl anthranilate as a repellent for western corn rootworm larvae (Coleoptera: Chrysomelidae), *J. Econ. Entomol.* 109 (2016) 1683-1690.
- ⁶¹ J. Islam, K. Zaman, V. Tyagi, S. Duarah, S. Dhiman, P. Chattopadhyay, Protection against mosquito vectors *Aedes aegypti*, *Anopheles stephensi* and *Culex quinquefasciatus* using a novel insect repellent, ethyl anthranilate, *Acta Trop.* 174 (2017) 56-63.
- ⁶² J. Islam, K. Zaman, S. Chakrabarti, N. S. Bora, M. P. Pathak, S. Mandal, J. A. Junejo, P. Chattopadhyay, Exploration of ethyl anthranilate-loaded monolithic matrix-type prophylactic polymeric patch, *J. Food Drug Anal.* 25 (2017) 968-975.

- ⁶³ J. Islam, K. Zaman, S. Chakrabarti, P. Chattopadhyay, Exploration of toxicological impacts following acute and sub-chronic exposure to ethyl anthranilate-loaded mosquito repellent patch, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 97 (2018) 209-224.
- ⁶⁴ R. Zhao, R. Wang, L. Zheng, Y. Zhou, L. Wang, F. Zhao, B. Hassan, Y. Xu, Toxicity and repellency of two anthranilates against *Aedes alopictus* Skuse (Diptera: Culicidae), *Acta Trop.* 200 (2019) 105171.
- ⁶⁵ S. Chen, H. Chen, Y. Xu, Safe chemical repellents to prevent the spread of invasive ants, *Pest. Manag. Sci.* 75 (2019) 821-827.
- ⁶⁶ Y. Zhang, Y. Long, S. Yu, D. Li, M. Yang, Y. Guan, D. Zhang, J. Wan, S. Liu, A. Shi, N. Li, W. Peng, Natural volatile oils derived from herbal medicines: a promising therapy way for treating depressive disorder, *Pharmacol. Res.* 164 (2021) 105376.
- ⁶⁷ N. d.N. Rodrigues, N. C. Cole-Filipiak, M. A. P. Turner, K. Krikidi, G. L. Thronton, G. W. Richings, N. D. M. Hine, V. G. Stavros, Substituent position effects on sunscreen photodynamics: a closer look at methyl anthranilate, *Chem. Phys.* 515 (2018) 596-602.
- ⁶⁸ S. P. Khanapure, B. M. Bhawal, E. R. Biehl, Use of N-lithiated ethyl anthranilates as 1,4-dipole equivalents in 1,4-dipole-aryne cycloaddition: a novel approach to the synthesis of acridones, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 2869-2872.
- ⁶⁹ D. Kwiatek, M. Kubicki, P. Barczyński, S. Lis, Z. Hnatejko, Four new amide derivatives of pyridinecarboxylic acids. Synthesis, structure and spectroscopic characterization, *J. Mol. Struct.* 1145 (2017) 86-93.
- ⁷⁰ D. Kwiatek, M. Kubicki, P. Shokowski, J. Gruszczyńska, S. Lis, Z. Hnatejko, Five subsequent new pyridine carboxamides and their complexes with d-eletron ions. Synthesis, spectroscopic characterization and magnetic properties, *J. Mol. Struct.* 1178 (2019) 669-681.
- ⁷¹ O. Zavada, O. Tkachenko, V. V. Kazmirchuk, I. O. Zhuravel, V. O. Lebedynets, O. Proskurova Ia, Synthesis and biological activity evaluation of 3-[2-(1h-imidazol-2-Yl) alkyl]-2-thioxo-2,4-dihydroquinazolin-4 (1h)-one derivatives, *Int. J. Green Pharm.* 12 (2018) S847-S854.
- ⁷² K. Abouzid, S. Shouman, Design, synthesis and in vitro antitumor activity of 4-aminoquinoline and 4-aminoquinazoline derivatives targeting EGFR tyrosine kinase, *Bioorg. Med. Chem.* 16 (2015) 7543-7551.
- ⁷³ P. W. Groundwater, M. A. Munawar, Synthesis of pyrido[2,3-c]acridines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1997) 3381-3386.
- ⁷⁴ T. Ideo, K. Yoshida, M. Sugimoto, Regression modeling and virtual screening of natural products exhibiting antibacterial activity, an application of electronic-structure informatics descriptors, *Chem. Lett.* 50 (2021) 849-852.

- ⁷⁵ C. Tanapichatsakul, S. Monggoot, E. Gentekaki, P. Pripdeevech, Antibacterial and antioxidant metabolites of *Diaporthe* spp. Isolated from flowers of *Melodorum fruticosum*, *Curr. Microbiol.* 75 (2018) 476-483.
- ⁷⁶ Q.-S. Huang, Y.J. Zhu, H.-L. Li, J.-X. Zhuang, C.-L. Zhang, J.-J. Zhou, W.-G. Li, Q.-X. Chen, Inhibitory effects of methyl *trans*-cinnamate on mushroom tyrosinase and its antimicrobial activities, *J. Agric. Food Chem.* 57 (2009) 2565-2569.
- ⁷⁷ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8635#section=Density> consulta em dezembro 2021.
- ⁷⁸ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6877#section=Density> consulta em dezembro 2021.
- ⁷⁹ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24433#section=Density> consulta em dezembro 2021.
- ⁸⁰ <http://www.ichemical.com/products/82185-41-9.html> consulta em dezembro 2021.
- ⁸¹ <http://www.ichemical.com/products/22223-49-0.html> consulta em dezembro 2021.
- ⁸² <http://www.ichemical.com/products/18595-16-9.html> consulta em dezembro 2021.
- ⁸³ <http://www.ichemical.com/products/1882-72-0.html> consulta em dezembro 2021.
- ⁸⁴ <http://www.ichemical.com/products/26759-46-6.html> consulta em dezembro 2021.
- ⁸⁵ <http://www.ichemical.com/products/1754-62-7.html> consulta em dezembro 2021.
- ⁸⁶ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16237#section=Density> consulta em dezembro 2021.
- ⁸⁷ <http://www.ichemical.com/products/103-36-6.html> consulta em dezembro 2021.
- ⁸⁸ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzyl-cinnamate#section=Density> consulta em dezembro 2021.
- ⁸⁹ <http://www.ichemical.com/products/1866-31-5.html> consulta em dezembro 2021.
- ⁹⁰ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/778574#section=Density> consulta em dezembro 2021.
- ⁹¹ E. Hendriks, G. M. Kontogeorgis, R. Dohrn, J.-C. de Hemptinne, I. G. Economou, L. F. Žilnik, V. Vesovic, Industrial Requirements for Thermodynamics and Transport Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 11131-11141.
- ⁹² G. Guevara-Carrion, H. Hasse, J. Vrabec, Thermodynamic Properties for Applications in Chemical Industry via Classical Force Fields, *Top. Curr. Chem.* 307 (2012) 201-250.
- ⁹³ M. Hoskovec, D. Grygarová, J. Cvacka, L. Streinz, J. Zima, S. P. Verevkin, B. Koutek, Determining the vapour pressures of plant volatiles from gas chromatographic retention data, *J. Chromatogr. A* 1083 (2005) 161-172.
- ⁹⁴ T. V. Vasiltova, S. P. Verevkin, E. Bich, A. Heintz, R. Bogel-Lukasik, U. Domanska, Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 7 Activity Coefficients

of Aliphatic and Aromatic Esters and Benzylamine in 1-Methyl-3-ethylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl) Imide Using the Transpiration Method, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 213-218.

⁹⁵ E. L. Krasnykh, S. P. Verevkin, B. Koutek, J. Doubsky, Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear n-alkyl acetates, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 717-723.

⁹⁶ S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, Transpiration method: Vapor pressures and enthalpies of vaporization of some low-boiling esters, *Fluid Phase Equilib.* 266 (2008) 64-75.

⁹⁷ S. P. Verevkin, S. A. Kozlova, V. N. Emel'yanko, E. D. Nikitin, A. Popov, E. L. Krasnykh, Vapor Pressures, Enthalpies of Vaporization and Critical Parameters of a Series of Linear Aliphatic Dimethyl Esters of Dicarboxylic Acids, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 1896-1905.

⁹⁸ A. R. R. P. Almeida, V. L. S. Freitas, J. I. S. Campos, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, Volatility and thermodynamic stability of vanillin, *J. Chem. Thermodyn.* 128 (2019) 45-54.

⁹⁹ A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, Vapor Pressures and Gibbs Energies of Formation of the Three Hydroxybenzaldehydes, *J. Chem. Eng. Data*, 62 (2017) 2982-2992.

¹⁰⁰ A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, Vapour pressures and phase transition properties of four substituted acetophenones, *J. Chem. Thermodyn.* 107 (2017) 42-50.

¹⁰¹ A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, Vapor Pressures and Phase Diagrams of Two Methyl Esters of Substituted Benzoic Acids, *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011) 4862-4867.

¹⁰² A. R. R. P. Almeida, A. F. G. Cunha, M. A. R. Matos, V. M. F. Morais, M. J. S. Monte, Thermodynamic properties of the methyl esters of p-hydroxy and p-methoxy benzoic acids, *J. Chem. Thermodyn.* 78 (2014) 43-57.

¹⁰³ A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, Thermodynamic study of phase transitions in methyl esters of ortho- meta- and para- aminobenzoic acids, *J. Chem. Thermodyn.* 52 (2012) 100-107.

¹⁰⁴ S. M. Vilas-Boas, V. Pokorný, V. Štejfa, O. Ferreira, S. P. Pinho, K. Růžička, M. Fulem, Vapor pressure and thermophysical properties of eugenol and (+)-carvone, *Fluid Phase Equilib.* 499 (2019) 112248.

¹⁰⁵ V. Štejfa, M. Fulem, K. Růžička, C. Červinka, Thermodynamic study of selected monoterpenes III, *J. Chem. Thermodyn.* 79 (2014) 280-289.

¹⁰⁶ V. Štejfa, A. Bazyleva, M. Fulem, J. Rohlíček, E. Skořepová, Polymorphism and thermophysical properties of L- and DL-menthol, *J. Chem. Thermodyn.* 131 (2019) 524-543.

- ¹⁰⁷ V. Štejfa, M. Fulem, K. Růžička, Thermodynamic study of selected monoterpenes IV, *J. Chem. Thermodyn.* 144 (2020) 106013.
- ¹⁰⁸ V. Štejfa, M. Fulem, K. Růžička, C. Červinka, M. A. A. Rocha, L. M. N. B. F. Santos, B. Schröder, Thermodynamic study of selected monoterpenes, *J. Chem. Thermodyn.* 60 (2013) 117-125.
- ¹⁰⁹ V. Štejfa, M. Fulem, K. Růžička, C. Červinka, Thermodynamic study of selected monoterpenes II, *J. Chem. Thermodyn.* 79 (2014) 272-279.
- ¹¹⁰ V. Štejfa, F. Dergal, I. Mokbel, M. Fulem, J. Jose, K. Růžička, Vapor pressures and thermophysical properties of selected monoterpenoids, *Fluid Phase Equilib.* 406 (2015) 124-133.
- ¹¹¹ V. Pokorný, P. B. P. Serra, M. Fulem, C. F. R. A. C. Lima, L. M. N. B. F. Santos, and K. Růžička, Heat Capacity and Phase Behavior of Selected Oligo(ethyleneglycol)s, *J. Chem. Eng. Data* 64 (2019) 2742-2749.
- ¹¹² V. Štejfa, M. Fulem, K. Růžička, P. Matějka, Vapor pressures and thermophysical properties of selected hexenols and recommended vapor pressure for hexan-1-ol, *Fluid Phase Equilib.* 402 (2015) 18-29.
- ¹¹³ L. M. P. F. Amaral, M. A. V. Ribeiro da Silva, Calorimetric study of 2'-methylacetophenone and 4'-methylacetophenone, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 301-305.
- ¹¹⁴ L. M. P. F. Amaral, V. M. F. Morais, M. A. V. Ribeiro da Silva, Standard molar enthalpy of methoxyacetophenone isomers, *J. Chem. Thermodyn.* 74 (2014) 22-31.
- ¹¹⁵ M. Temprado, J. S. Chickos, Application of correlation-gas chromatography to evaluate the vaporization enthalpy of a component in a equilibrium mixture, *Thermochim. Acta* 435 (2005) 49-56.
- ¹¹⁶ M. Temprado, M. V. Roux, P. Umnahanant, H. Zhao, J. S. Chickos, The Thermochemistry of 2,4-Pentanedione Revisited: Observance of a Nonzero Enthalpy of Mixing between Tautomers and Its Effects on Enthalpies of Formation, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12590-12595.
- ¹¹⁷ C. Gobble, J. S. Chickos, A Comparison of Results by Correlation Gas Chromatography with Another Gas Chromatographic Retention Time Technique. The Effects of Retention Time Coincidence on Vaporization Enthalpy and Vapor Pressure, *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015) 2739-2748.
- ¹¹⁸ C. Gobble, J. Chickos, S. P. Verevkin, Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of a Series of Dialkyl Phthalates by Correlation Gas Chromatography, *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014) 1353-1365.

- ¹¹⁹ M. Kozlovskiy, C. Gobble, J. Chickos, Vapor pressures and vaporization enthalpies of a series of esters used in flavors by correlation gas chromatography, *J. Chem. Thermodyn.* 86 (2015) 65-74.
- ¹²⁰ P. Umnahanant, J. Chickos, Vaporization and Sublimation of Acetanilide and Several Derivatives by Correlation Gas Chromatography, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 1331-1337.
- ¹²¹ L. Keating, H. H. Harris, J. S. Chickos, Vapor pressures and vaporization enthalpy of (-) α -bisabolol and (dl) menthol by correlation gas chromatography, *J. Chem. Thermodyn.* 107 (2017) 18-25.
- ¹²² M. Kozlovskiy, C. Gobble, J. Chickos, Vapor pressures and enthalpies of vaporization of a series of γ and δ -lactones by correlation gas-chromatography, *J. Chem. Thermodyn.* 73 (2014) 262-268.
- ¹²³ D. Simmons, J. Chickos, Enthalpy of vaporization and vapor pressure of whiskey lactone and menthalactone by correlation gas chromatography, *J. Chem. Thermodyn.* 110 (2017) 65-70.
- ¹²⁴ K. Wootitunthipong, J. Chickos, Vaporization enthalpy and vapor pressure of (-) Ambroxide and Galaxolide by correlation gas chromatography, *J. Chem. Thermodyn.* 129 (2019) 121-129.
- ¹²⁵ C. Gobble, J. S. Chickos, The vapor pressure and vaporization enthalpy of R-(+)-menthofuran, a hepatotoxin metabolically derived from the abortifacient terpene, (R)-(+)-pulegone by correlation gas chromatography, *J. Chem. Thermodyn.* 98 (2016) 135-139.
- ¹²⁶ C. Nelson, J. Chickos, The vaporization enthalpy and vapor pressures of liquid adamantane, diamantane, and α - and β -cedrene by correlation gas chromatography, *J. Chem. Thermodyn.* 121 (2018) 175-186.
- ¹²⁷ C. R. Nelson, J. S. Chickos, Evaluation of vaporization enthalpies and liquid vapor pressures of cedrol, nerolidol, and 1-adamantanol by correlation gas chromatography, *J. Chem. Thermodyn.* 115 (2017) 253-260.
- ¹²⁸ M. Orf, M. Kurian, L. Espinosa, C. Nelson, D. Simmons, J. Chickos, Thermochemical properties of sesquiterpenes in natural products by correlation gas chromatography: Application to bergamotene oil, *J. Chem. Thermodyn.* 126 (2018) 128-136.
- ¹²⁹ P. Umnahanant, A. Zafar, V. Kankala, J. Chickos, Vapor pressure and vaporization enthalpy studies of (+)-longifolene, (-)-isolongifolene and β -myrcene by correlation gas chromatography, *J. Chem. Thermodyn.* 131 (2019) 583-591.
- ¹³⁰ M. Orf, M. Kurian, C. Nelson, D. Simmons, L. Espinosa, J. Chickos, Correlation Gas Chromatographic Study of the Vaporization Enthalpies and Vapor Pressures of Major Sesquiterpene Hydrocarbons in Patchouli Oil, *J. Chem. Eng. Data* 66 (2021) 2538-2549.

- ¹³¹ J. Wilson, C. Gobble, J. Chickos, Vaporization, Sublimation, and Fusion Enthalpies of Some Saturated and Unsaturated Long Chain Fatty Acids by Correlation Gas Chromatography, *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015) 202-212.
- ¹³² J. A. Wilson, J. S. Chickos, Vapor Pressures and Vaporization, Sublimation, and Fusion Enthalpies of Some Fatty Acids, *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 322-333.
- ¹³³ M. Albinsaad, N. L. Scott, J. Chickos, Vapor Pressures and vaporization enthalpies of 1-nonadecanol, 2 Z- and 2 E-Phytol, and (2E,7R,11R) phytol by correlation gas chromatography, *J. Chem. Thermodyn.* 153 (2021) 106307.
- ¹³⁴ D. Lipkind, Y. Kapustin, P. Umnahanant, J. S. Chickos, The vaporization enthalpies and vapor pressures of a series of unsaturated fatty acid methyl esters by correlation gas chromatography, *Thermochim. Acta* 456 (2007) 94-101.
- ¹³⁵ G. L. Perlovich, S. V. Rodionov, A. Bauer-Brandl, Thermodynamics of solubility, sublimation and solvation processes of parabens, *Eur. J. Pharm. Sci.* 24 (2005) 25-33.
- ¹³⁶ M. D. M. C. Ribeiro da Silva, V. L. S. Freitas, L. M. N. B. F. Santos, M. Fulem, M. J. Sottomayor, M. J. S. Monte, W. E. Acree Jr., Thermodynamic Properties of Three Pyridine Carboxylic Acid Methyl Ester Isomers, *J. Chem. Eng. Data*, 52 (2007) 580-585.
- ¹³⁷ J. M. Ledo, H. Flores, V. L. S. Freitas, J.M. Solano-Altamirano, J. M. Hernández-Pérez, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, E. A. Camarillo, Thermal and structural properties of ethyl 2- and 3- aminobenzoates: Experimental and computational approaches, *J. Chem. Thermodyn.* 133 (2019) 93-99.
- ¹³⁸ A. Ximello-Hernández, V. L. S. Freitas, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, Assessment of Thermochemical Data of γ -Butyrolactone from Experimental and Computational Studies, *J. Chem. Eng. Data*, 65 (2020) 1968-1975.
- ¹³⁹ V. Roháč, K. Růžička, V. Růžička, D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, V. Diky, K. Aim, Vapour pressure of diethyl phthalate, *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 929-937.
- ¹⁴⁰ M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, The construction, calibration and use of a new high-precision static bomb calorimeter. *Rev. Port. Quim.* 26 (1984) 163-172.
- ¹⁴¹ L. M. N. B. F. Santos, B. Schröder, O. O. P. Fernandes, M. A. V. Ribeiro da Silva, *Thermochim. Acta*, 2004, 415, 15-20.
- ¹⁴² M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, The design, construction, and testing of a new Knudsen effusion apparatus, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 778-787.
- ¹⁴³ M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, M. Fulem, J. M. S. Fonseca, C. A. D. Sousa, New Static Apparatus and Vapor Pressure of Reference Materials: Naphthalene, Benzoic Acid, Benzophenone, and Ferrocene, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 757-766.

- ¹⁴⁴ M. Fulem, K. Růžička, P. Morávek, J. Pangrác, E. Hulicius, B. Kozyrkin, V. Shatunov, Vapor Pressure of Selected Organic Iodides, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 4780-4784.
- ¹⁴⁵ V. Štejfa, M. Fulem, K. Růžička, P. Morávek, New Static Apparatus for Vapor Pressure Measurements: Reconciled Thermophysical Data for Benzophenone, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 3627-3639.
- ¹⁴⁶ J. S. Chickos, W. Hanshaw, Vapor pressures and vaporization enthalpies of the n-Alkanes from C₂₁ to C₃₀ at T = 298.15 K by correlation gas chromatography, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 77-85.
- ¹⁴⁷ J. S. Chickos, A. E. Wentz, D. Hillesheim-Cox, M. J. Zehe, Measurement of the vaporization enthalpy of complex mixtures by correlation gas chromatography. The vaporization enthalpy of RJ-4, a high-energy-density rocket fuel at T = 298.15 K, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2874-2877.
- ¹⁴⁸ Z. Li, K. Howell, Z. Fang, P. Zhang, Sesquiterpenes in grapes and wines: Occurrence, biosynthesis, functionality, and influence of winemaking processes, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 19 (2020) 247-281.
- ¹⁴⁹ X. S. Wu, T. Xie, J. Lin, H. Z. Fan, H. J. Huang-Fu, L. F. Ni, H. F. Yan, An investigation of the ability of elemene to pass through the blood-brain barrier and its effect of brain carcinomas, *J. Pharm. Pharmacol.* 61 (2009) 1653-1656.
- ¹⁵⁰ S. Pola, K. K. Banoth, M. Sankaranarayanan, R. Ummani, A. Garlapati, Design, synthesis, in silico studies, and evaluation of novel chalcones and their pyrazoline derivatives for antibacterial and antitubercular activities, *Med. Chem. Res.* 29 (2010) 1819-1835.
- ¹⁵¹ A. Tabbi, D. Tebbani, A. Caporale, C. Saturnino, S. M. Nabavi, P. Giuseppe, C. Arra, Z. Cantürk, G. Turan-Zitouni, H. Merazig, E. Sobarzo-Sánchez, L. Rastrelli, New adamantly chalcones: Synthesis, antimicrobial and anticancer activities, *Curr. Top. Med. Chem.* 17 (2017) 498-506.
- ¹⁵² N.-H. Chen, W. Li, Y.-L. Zhong, Q.-W. Niu, Y.-Y. Li, Y.-B. Zhang, M.-M. Li, Y.-L. Li, G.-C. Wang, New Acetophenone Derivatives from *Acronychia oligophlebia* and Their Anti-inflammatory and Antioxidant Activities, *Chem. Biodivers.* 15 (2018) e18000080.
- ¹⁵³ S. Fiorito, F. Epifano, V. A. Taddeo, S. Genovese, F. Preziuso, A survey of the antimicrobial properties of naturally occurring prenyloxyphenylpropanoids and related compounds, *Curr. Top. Med. Chem.* 18 (2018) 2097-2101.
- ¹⁵⁴ A. Olmo, J. Calzada, M. Muñoz, Benzoic acid and its derivatives as naturally occurring compounds in foods and as additives: Uses, exposure, and controversy, *Food Sci. Nutr.* 57 (2017) 3084-3103.

- ¹⁵⁵ A. Esther, R. Tilcher, J. Jacob, Assessing the effects of three potential chemical repellents to prevent bird damage to corn and seedling, *Pest Manag. Sci.* 69 (2013) 425-430.
- ¹⁵⁶ M. Fache, B. Boutevin, S. Caillol, Vanillin, a key-intermediate of biobased polymers, *Eur. Polym. J.* 68 (2011) 488-502.
- ¹⁵⁷ C. Brazinha, D. S. Barbosa, J. G. Crespo, Sustainable recovery of pure natural vanillin from fermentation media in a single pervaporation step, *Green. Chem.* 13 (2011) 2197-2203.
- ¹⁵⁸ K. R. Thompson, D. H. Chambers, IV E. Chambers, Sensory characteristics of ice cream produced in the U.S.A and Italy, *J. Sens. Stud.* 24 (2009) 396-414.
- ¹⁵⁹ J. Azevedo, I. Fernandes, P. Lope, I. Roseira, M. Cabral, N. Mateus, V. Freitas, Migration of phenolic compounds from different cork stoppers to wine model solutions: antioxidant and biological relevance, *Eur. Food Res. Technol.* 239 (2014) 951-960.
- ¹⁶⁰ D. Janes, S. Kreft, Salicylaldehyde is a characteristic aroma component of buckwheat groats, *Food Chem.* 109 (2008) 293-298.
- ¹⁶¹ R. Bonnet, Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy, *Chem. Soc. Rev.* 24 (1995) 19-33.
- ¹⁶² J. A. Paixão, A. M. Beja, M. R. Silva, L. A. Veiga, A. C. Serra, 3-Hydroxybenzaldehyde, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* C56 (2000) 1348-1350.
- ¹⁶³ Evaluation of certain food additives and contaminants. Fifty-seventh report of the joint FAO/WHO expert committee on Food Additives; Technical Report Series 909, WHO, 2002, 1-171.
- ¹⁶⁴ F. Brühne, E. Wright, Benzaldehyde. Em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VHC: Weinheim Germany (2011) 9-10.
- ¹⁶⁵ W. Keim, M. Roper, Single Fragrance and Flavor Compounds. Em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VHC: Weinheim Germany (2011) 56-60.
- ¹⁶⁶ M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. P. F. Amaral, F. C. R. Guedes, J. R. B. Gomes, Standard Molar Enthalpies of Formation of Methylbenzophenones, *J. Phys. Org. Chem.* 19 (2006) 689-696.
- ¹⁶⁷ H. Y. Afeefy, J. F. Liebmann, S. E. Stein, Neutral Thermochemical Data, em *NIST Standard Reference Database Number 69*, Nation Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, June 2005.
- ¹⁶⁸ H. Siegel, M. Eggersdorfer, Ketones, em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VHC: Weinheim-Germany (2011).

- ¹⁶⁹ J. J. Huang, Y. J. Huang, L. Zhu, M. Yuan, L. Huang, Design, synthesis and α 1-adrenoreceptor blocking activity of new arylpiperazines containing acetophenone substituents, *Pharmazie*. 69 (2014) 578-584.
- ¹⁷⁰ United States Environment Protection Agency (USEPA), Integrated Risk Information System (IRIS) on Acetophenone, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington D. C., 1999.
- ¹⁷¹ M. J. S. Monte, A. R. R. P. A. Almeida, A New Approach for the Estimation of Sublimation Enthalpies and Vapor Pressures of Crystalline Benzene Derivatives, *Struct. Chem.* 24 (2013) 2001-2016.
- ¹⁷² R. S. Tavares, F. C. Martins, P. J. Oliveira, J. Ramalho-Santos, F. P. Peixoto, Parabens in male infertility – Is there a mitochondrial connection?, *Reprod. Toxicol.* 27 (2009) 1-7.
- ¹⁷³ S. Rapior, S. Breheret, T. Talou, Y. Pélissier, J.-M. Bessière, The anise-like odor of *Clitocybe odora*, *Lentinellus cochleatus* and *Agaricus*, *Mycologia* 94 (2002) 373-376.
- ¹⁷⁴ L. Ceballos, J. A. Pino, C. E. Quijano-Celis. A. Dago, Optimization of a HS-SPME/GC-MS method for determination of volatile compounds in some Cuban unifloral honeys, *J. Food Qual.* 33 (2010) 507-528.
- ¹⁷⁵ H. Wang, M. Pullambhatia, T. R. Guilarte, R. C. Mease, M. G. Pomper, Synthesis of [125I] iodoDPA-713: a new probe for imaging inflammation, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 389 (2009) 80-83.
- ¹⁷⁶ R. Perriot, K. Breme, U. J. Meierhenrich, E. Carenini, G. Ferrando, N. Baldovini, Chemical composition of French mimosa absolute oil, *J. Agric. Food Chem.* 58 (2010) 1844-1849.
- ¹⁷⁷ E. Popovski, K. Mladenovska, A. P. Panovska, (Benzoylamino)methyl 4-[(Benzoylamino)methoxy]benzoate, *Molbank M711* (2011) 1-4.
- ¹⁷⁸ D. J. Hamilton, Gas chromatographic measurement of volatility of herbicide esters, *J. Chromatogr. A* 195 (1980) 75-83 citado na referência 117.
- ¹⁷⁹ G. A. Burdock, *Feneroli's Handbook of Flavor Ingredients*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- ¹⁸⁰ P. J. Bedoukian, *Perfumery synthetics and isolates*, D. Van Nostrand Co, Inc. N. Y. 1951, 54-61 citado na referência 103.
- ¹⁸¹ H.-U. Von der Eitz, Patent US4094636A, 1978.
- ¹⁸² C. K. Matheus, K. E. van Holde, *Biochemistry*, Benjamin-Cummings, New York, 1996.
- ¹⁸³ L. Moio, P. X. Etievant, Ethyl anthranilate, ethyl cinnamate, 2, 3-dihydrocinnamate, and methyl anthranilate: Four importante odorants identified in Pinot noir wines of Burgundy, *Am. J. Enol. Vitic.* 46 (1995) 392-398.

- ¹⁸⁴ N. Galeotti, L. Di Cesare Mannelli, G. Mazzanti, A. Bartolino, C. Ghelardini, Menthol: a natural analgesic compound, *Neurosci. Lett.* 322 (2002) 145-148 citado na referência 106.
- ¹⁸⁵ F. Bakkali, S. Averbeck, D. Averbeck, M. Idaomar, Biological effects of essential oils – A review, *Food Chem. Toxicol.* 46 (2008) 446-475 citado na referência 107.
- ¹⁸⁶ R. H. McClanahan, D. Thomassen, J. T. Slattery, S. D. Nelson, Metabolic activation of (R)-(+)-pulegone to a reactive enonal that covalently binds to mouse liver proteins, *Chem. Res. Toxicol.* 2 (1989) 349-355 citado na referência 107.
- ¹⁸⁷ C. C. C. R. de Carvalho, M. M. R. Fonseca, Carvone: why and how should one bother to produce this terpene, *Food Chem.* 95 (2006) 413-422 citado na referência 104.
- ¹⁸⁸ M. Eggersdorfer, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2000 citado na referência 105.
- ¹⁸⁹ E. Masson, R. Baumes, C. Le Guernevé, J.-L. Puech, Identification of a precursor of β -methyl- γ -octalactone in the wood of sessile oak, *J. Agric. Food Chem.* 48 (2000) 4306-4309 citado na referência 123.
- ¹⁹⁰ A. L. Waterhouse, J. P. Towey, Oak lactone isomer ratio distinguishes between wine fermented in American and French oak barrels, *J. Agric. Food Chem.* 42 (1994) 1971-1974 citado na referência 123.
- ¹⁹¹ I. Dams, A. Białońska, Z. Ciunik, C. Wawrzęczyk, Lactones. 21. Synthesis and Odoriferous Properties of Lactones with the *p*-Menthane system, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 1630-1634 citado na referência 123.
- ¹⁹² <https://www.synbiowatch.org/commodities/ambergris-and-clary-sage-oil/> citado na referência 124 e consultado em fevereiro de 2022.
- ¹⁹³ G. A. Mansori, Diamond molecules, *Adv. Chem. Phys.* 136 (2007) 207-258 citado na referência 126.
- ¹⁹⁴ E. S. Fernandes, G. F. Passos, R. Medeiros, F. M. da Cunha, J. Ferreira, M. M. Campos, L. F. Pianowski, J. B. Calixto, Anti-inflammatory effects of compounds α -humulene and (-)-*trans*-caryophyllene isolated from the essential oil of *Cordia verbenacea*, *Eur. J. Pharmacol.* 569 (2007) 228-236 citado na referência 128.
- ¹⁹⁵ R. C. da Silveira e Sa, L. N. Andrade, D. Pergentinode Soussa, Sesquiterpenes from Essential Oils and Anti-Inflammatory Activity, *Nat. Prod. Commun.* 10 (2015) 1767-1774 citado na referência 128.
- ¹⁹⁶ J. Gertsch, M. Leonti, S. Raduner, I. Racz, J.-Z. Chen, X.-Q. Xie, K.-H. Altmann, M. Karsak, A. Zimmer, Beta-caryophyllene is a dietary cannabinoid, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105 (2008) 9099-9104 citado na referência 128.

- ¹⁹⁷ C. K. Kane, *Herbal Medicine of the American Southwest*, Lincoln Town Press, Tuscon, AZ, 2006 citado na referência 128.
- ¹⁹⁸ J. Patial, B. Ahmad Dar, P. Sharma, K. A. Kumar, P. R. Sharma, S. K. Ray, D. Mukharjee, B. Singh, Pore-engineered silica–alumina: texture, acidity, and activity for conversion of longifolene to isolongifolene, *Monatsh. Chem.* 143 (2012) 747-751 citado na referência 129.
- ¹⁹⁹ B. Singh, J. Partial, P. Sharma, S. G. Agarwal, G. N. Qazi, S. Maity, Influence of acidity of montmorillonite and modified montmorillonite clay minerals for the conversion of longifolene to isolongifolene, *J. Mol. Catal. A: Chem* 266 (2007) 215-220 citado na referência 129.
- ²⁰⁰ T. van Beek, D. Joulain, The essential oil of patchouli. *Pogostemon cablin: A Review*, *Flavour Fragr. J.* 33 (2018) 6-51 citado na referência 130.
- ²⁰¹ M. Swamy, U. Sinniah, A Comprehensive Review on the Phytochemical Constituents and Pharmacological Activities of *Pogostemon cablin* Benth.: Na Aromatic Medicinal Plant of Industrial Importance, *Molecules* 20 (2015) 8521-8547 citado na referência 130.
- ²⁰² S. Rebsdatt, D. Mayer, Ethylene Glycol, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2000 citado na referência 111.
- ²⁰³ M. W. Forkner, J. H. Robson, W. M. Snellings, A. E. Martin, F. H. Murphy, T. E. Parsons, E. Glycols, *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2000 citado na referência 111.
- ²⁰⁴ L. H. Gjertsen, J. E. Vindstad, I. M. Malvik, A. O. Fredheim, Experimental determination of solid-liquid phase diagrams for glycol/water mixtures – the impact of pressure and hydrocarbon systems. *Proc. Int. Gas. Res. Conf.* 2001, EPP33/1-EPP33/14 citado na referência 111.
- ²⁰⁵ R. Aparicio, M. T. Morales, Characterization of Olive Ripeness by Green Aroma Compounds of Virgin Olive Oil, *J. Agric. Food Chem.* 46 (1998) 1116-1122 citado na referência 112.
- ²⁰⁶ J. Schrader, M. M. W. Etschmann, D. Sell, J. M. Hilmer, J. Rabenhorst, Applied biocatalysis for the synthesis of natural flavour compounds—current industrial processes and future prospects, *Biotechnol. Lett.* 26 (2004) 463-472 citado na referência 112.
- ²⁰⁷ <http://chemicalland21.com/specialtychem/perchem/NEROLIDOL.htm> consultado a março de 2022.
- ²⁰⁸ A. Behr, L. Johnen, Myrcene as a Natural Base Chemical in Sustainable Chemistry: A Critical Review, *John Wiley & Sons, Ltd*, (2009) 1072-1095 citado na referência 129.

- ²⁰⁹ B. Kauderer, H. Zamith, F. J. Paumgarten, G. Speit, H. E. Holden, Evaluation of the mutagenicity of β -myrcene in mammalian cells in vitro, *Environ. Mol. Mutagen.*, 18 (1991) 28-34 citado na referência 129.
- ²¹⁰ M. M. Cascaes, G. M. S. P. Guilhon, E. H. de Aguiar Andrade, M. G. B. Zoghbi, L. da Silva Santos, Constituents and Pharmacological Activities of Myrcia (Myrtaceae): A Review of an Aromatic and Medicinal Group of Plants, *Int. J. Mol. Sci.* 16 (2015) 23881-23904 citado na referência 129.
- ²¹¹ A. K. Baglay, L. L. Gurariy, G. G. Kuleshov, *J. Chem. Eng. Data* 33 (1988) 512-518.
- ²¹² H. B. Krop, M. J. M. Velzen, J. R. Parsons, H. A. J. Govers, Determination of environmentally relevant physical-chemical properties of some fatty acid esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74 (1997) 309-315 citado na referência 134.
- ²¹³ Y. Alo, M. A. Hanna, Alternative diesel fuels from vegetable oils, *Bioresour. Technol.* 50 (1994) 153-163 citado na referência 134.
- ²¹⁴ W. Zieçenkiewicz, E. Margas, *Theory of Calorimetry*, Kluwer Academic Publishers, 2004, Chapter 3 Classification of calorimeters Methods of determination of heat effects.
- ²¹⁵ M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, The construction, calibration and use of a new high-precision static-bomb calorimeter, *Rev. Port. Quím.*, 26, (1984), 163-172.
- ²¹⁶ M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. A. V. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, Enthalpies of combustion of 1,2-dihydroxybenzene and of six alkylsubstituted 1,2-dihydroxybenzenes, *J. Chem. Thermodyn.* 16 (1984) 1149-1155.
- ²¹⁷ H. C. Dickinson, Combustion calorimetry and the heats of combustion of cane sugar, benzoic acid, and naphthalene, *Bull. Bur. Standards*, 11, (1915), 189-257.
- ²¹⁸ L. M. N. B. F. Santos, M. T. Silva, B. Schröder, L. Gomes, Labtermo: Methodologies for the calculation of the corrected temperature rise in isoperibol calorimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.* 89 (2007) 175-180.
- ²¹⁹ F. D. Rossini, The heats of combustion of methane and carbon monoxide, *J. Res. Nat. Bur. Stan.* 6 (1931) 37-49.
- ²²⁰ Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j Benzoic Acid Calorimetric Standard; NBS: WA, 1995.
- ²²¹ CODATA recommended key values for thermodynamics, 1977 Report of the CODATA Task Group on key values for thermodynamics, 1977, *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 903-906.
- ²²² L. M. N. B. F. Santos, B. Schröder, O. O. P. Fernandes, M. A. V. Ribeiro da Silva, Measurement of enthalpies of sublimation by drop method in a Calvet type calorimeter: design and test of a new system, *Thermochim. Acta* 415 (2004) 15-20.

-
- ²²³ Setaram Setsoft 1992, Versão 3.20.
- ²²⁴ D. R. Stull, E. F. Westrum, G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1969.
- ²²⁵ R. Sabbah, A. Xu-Wu, J. S. Chikos, M. L. Planas Leitão, M. V. Roux, L. A. Torres, *Thermochim. Acta*, 331 (1999) 93.
- ²²⁶ M. Wagner, *Thermal Analysis in Practice – Fundamental Aspects*, capítulo 7, Hanser, 2017.
- ²²⁷ G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer, capítulo 2, 2003.
- ²²⁸ <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/products/differential-scanning-calorimeter-dsc-differential-thermal-analyzer-dta/photo-dsc-204-f1-phoenix> consultado a 25 de março de 2022.
- ²²⁹ J. McHugh, *Ultrasound technique for the dynamic mechanical analysis (DMA) of polymers*. *Material Science*, 2007, 65.
- ²³⁰ J. A. Martinho Simões, M. E. Minas da Piedade, *Molecular Energetics – Condensed-phase thermochemical techniques*, Oxford, Capítulo 12, 2008.
- ²³¹ A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *A brief review of the methods used to evaluate vapour pressures and sublimation enthalpies*, *Struct. Chem.* 24 (2013) 1993-1997.
- ²³² M. Knudsen, *Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren*, *Ann. Phys.* 333 (1909) 75-130, citado na referência 235.
- ²³³ M. Knudsen, *Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion*, *Ann. Phys.* 333 (1909) 999-1016, citado na referência 235.
- ²³⁴ M. Knudsen, *Experimentelle Bestimmung des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei 0° und höheren Temperaturen*, *Ann. Phys.* 334 (1909) 179-193, citado na referência 235.
- ²³⁵ M. J. S. Monte, *Tese de Doutorado*, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1990.
- ²³⁶ M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, *The design, construction, and testing of a new Knudsen effusion apparatus*, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 778-787.
- ²³⁷ J. M. S. Fonseca, *Tese de Doutorado*, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2004.
- ²³⁸ M. J. S. Monte, A. R. R. P. Almeida, M. A. R. Matos, *Thermodynamic Study on the Sublimation of Five Aminomethoxybenzoic Acids*, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 419-423.

- ²³⁹ J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse, J. F. Liebman, Heat Capacity Corrections to a Standard State: A comparison of New and Some Literature Methods for Organic Liquids and Solids, *Struct. Chem.* 4 (1993) 271-278.
- ²⁴⁰ P. Bruttel, R. Schlink, Water Determination by Karl Fischer Titration, *Metrohm Monogr.* 8.026.503 (2003).
- ²⁴¹ 756/831 KF Coulometer, Manual 8.831.1003, Metrohm.
- ²⁴² K. K. Irikura, D. J. Frurip, Computational Thermochemistry – Prediction and Estimation of Molecular Thermodynamics, American Chemical Society, Florida, 1996.
- ²⁴³ A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7650-7657.
- ²⁴⁴ L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople, Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 7764-7776.
- ²⁴⁵ L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, J. A. Pople, Gaussian-3 theory using reduced Møller-Plesset order, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 4703-4709.
- ²⁴⁶ <https://www.cup.uni-muenchen.de/oc/zipse/teaching/computational-chemistry-2/topics/overview-of-gaussian-theories/g3-mp2-b3-theory-the-most-economical-method/> consultado a 13 de maio.
- ²⁴⁷ A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38, (1988) 3098-3100.
- ²⁴⁸ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785-789.
- ²⁴⁹ P. Merrick, D. Moran, L. Radom, An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factor, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 11683-11700.
- ²⁵⁰ M. W. Chase Jr., NIST-Janaf Thermochemical Tables. *J Phys Chem Ref Data* (1998) Monograph 9 (part I and II), 1-1951. Disponível online: <https://janaf.nist.gov/tables/C-002.html> consultado a 7 de junho.
- ²⁵¹ J. Coops, R. S. Jessup, K. Van Nes, *Experimental Thermochemistry*, Interscience, New York, 1 (1956) capítulo 3.
- ²⁵² H. A. Skinner, A. Snelson, The heats of combustion of the four isomeric butyl alcohols, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 1776-1783.
- ²⁵³ Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j Benzoic Acid Calorimetric Standard; NBS: WA, 1995.
- ²⁵⁴ D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, *The NBS tables of chemical thermodynamic properties.*

Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1982, 11, supplement no. 2.

²⁵⁵ B.N. Taylor, C.E. Kuyatt. Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results, NIST Technical Note 1297, 1994 Edition.

²⁵⁶ B. N. Solomonov, M. I. Yagofarov, Ruslan N. Nagrimanov, Additivity of vaporization enthalpy: Group and molecular contributions exemplified by alkylaromatic compounds and their derivatives, J. Mol. Liq. 342 (2021) 117472.

²⁵⁷ M. J. Yagofarov, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov, Thermochemistry of phase transitions of aromatic amines: estimation of the sublimation enthalpy at 298.15 K through the fusion enthalpy, J. Chem. Thermodyn. 113 (2017) 301-307.

²⁵⁸ J. Cihláf, V. Hynek, V. Svoboda, R. Holub, Heats of vaporization of alkyl esters of formic acid, Collect. Czechoslov, Chem. Commun. 41 (1976) 1-6.

²⁵⁹ V. Majer, V. Svoboda, Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation, Blackwell Scientific Publications, Oxford /1985)

²⁶⁰ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7294#section=Heat-of-Combustion>
consultado em outubro de 2022

²⁶¹ W. V. Steele, R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, N. K. Smith, Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for Butyl Vinyl Ether, 1,2-Dimethoxyethane, Methyl Glycolate, Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 5-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene, *trans*-Azobenzene, Butyl Acrylate, Di-*tert*-butyl Ether, and Hexane-1,6-diol, J. Chem. Eng. Data, 41 (1996) 1285-1302.

²⁶² R. Stephenson, S. Malanowski, Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds, Elsevier, New York, 1987.

²⁶³ S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, V. Diky, New group-contribution approach to thermochemical properties of organic compounds: hydrocarbons and oxygen containing compounds, J. Phys. Chem. Ref. Data, 42 (2013) 033102.

²⁶⁴ K. N. Blodgett, D. Sun, J. L. Fischer, E. L. Sibert III, T. S. Zwier, Vibronic spectroscopy of methyl anthranilate and its water complex: hydrogen atom dislocation in the excited state, Phys. Chem. Chem. Phys. 21 (2019) 21355-21369.

²⁶⁵ J. B. Pedley, Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds Thermodynamics, Research Center, College Station, Texas, 1994.

²⁶⁶ W.V. Steele, R.D. Chirico, A. Nguyen, S.E. Knipmeyer, The thermodynamic properties of 2-methylaniline and *trans*-(*r,S*)-decahydroquinoline, J. Chem. Thermodyn. 26 (1994) 515-544.

²⁶⁷ W.V. Steele, R.D. Chirico, A.B. Cowell, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen, Thermodynamic properties and ideal-Gas enthalpies of formation for methyl benzoate, ethyl benzoate,

(*R*)-(+)-limonene, *tert*-amyl methyl ether, *trans*-crotonaldehyde, and diethylene glycol J. Chem. Eng. Data 47 (2002) 667-688.

²⁶⁸ Y. V. Maksimuk, G. J. Kabo, V. V. Simirsky, A. A. Kozyro, V. M. Sevruk, Standard Enthalpies of Formation of Some Methyl Esters of Benzene Carboxylic Acids, J. Chem. Eng. Data 43 (1998) 293-298.

²⁶⁹ J. M. Ledo, H. Flores, J. M. Solano-Altamirano, F. Ramos, J. M. Hernández-Pérez, E. A. Camarillo, B. Rabell, M. P. Amador, Experimental and theoretical study of methyl *n*-hydroxybenzoates, J. Chem. Thermodynamics 124 (2018) 1-9.

²⁷⁰ N.A. Pushin, Heats of combustion and heats of formation of isomeric organic compounds, Bull. Soc. Chim. Belgrade 19 (1954) 531-547.

²⁷¹ T.S. Papina, S.M. Pimenova, V.A. Luk'yanova, V.P. Kolesov, Standard enthalpies of formation of benzyl alcohol and α,α,α -trichlorotoluene, Russ. J. Phys. Chem., 69 (1995) 1951-1953.

²⁷² J.E. Connett, Chemical equilibria 6. Measurement of equilibrium constants for the dehydrogenation of 2-methylpropan-1-ol by a vapour-flow technique, J. Chem. Thermodyn., 1975, 7, 1159-1162.

²⁷³ K.B. Wiberg, R.F. Waldron, Lactones. 2. Enthalpies of hydrolysis, reduction, and formation of the C4-C13 monocyclic lactones. strain energies and conformations, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 7697-7705.

²⁷⁴ T. A. Albahri, A. F. Aljasmi, SGC method for predicting the standard enthalpy of formation of pure compounds from their molecular structures, Thermochim. Acta 415 (2013) 46-60.

²⁷⁵ A. A. Samatov, R. N. Nagrimanov, E. A. Miroshnichenko, B. N. Solomonov, Vaporization/sublimation enthalpies of mono- and dimethyl-esters estimated by solution calorimetry method, Thermochim. Acta 685 (2020) 178529.

²⁷⁶ C. Spink, I. Wadsö, Calorimetry as an Analytical Tool in Biochemistry and Biology, Methods of Biochemical Analysis, Wiley, Vol. 23 (1976).

²⁷⁷ E. W. Washburn, Standard States for Bomb Calorimetry J. Res. Nat. Bur. Stand. 10 (1933) 525-558.

²⁷⁸ W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington, Experimental Thermochemistry, Interscience, New York, 1956, capítulo 5.

²⁷⁹ J. Meija, T. B. Coplen, M. Berglund, W. A. Bran, P. De Bièvre, M. Groning, N. E. Holden, J. Irrgeher, R. D. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska, Atomic weights of elements 2013 (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 88 (2016) 265-291.

²⁸⁰ F. I. Woodward, J. E. Sheehy, Principles and Measurements in Environmental Biology, Butterworths, 1983, capítulo 3.

-
- ²⁸¹ H. A. Skinner, A. Snelson, The Heats of Combustion of the Four Isomeric Butyl Alcohols, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 1776-1783.
- ²⁸² Certificate of Analysis, Standard Reference Material® 39j Benzoic Acid (Calorimetric Standard), NIST, 2007.
- ²⁸³ Hexadecano anidro, MSDS 296317, Sigma-Aldrich, consulta a 15 de junho 2022
- ²⁸⁴ W. H. Johnson, The Enthalpies of Combustion and Formation of Acetanilide and Urea, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A. Phys. Chem.*, 79 (1975) 487-491.
- ²⁸⁵ F. D. Rossini, M. Frandsen, The calorimetric determination of the intrinsic energy of gases as a function of the pressure. Data on oxygen and its mixtures with carbon dioxide to 40 atmospheres at 28°C. *Bur. Santadard. J. Res.* 9 (1932) 733-747.
- ²⁸⁶ J. Coops, R. S. Jessup, K. Van Nes, *Experimental Thermochemistry*, Interscience, New York, 1956, capítulo 3.
- ²⁸⁷ J. B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds Thermodynamics*, Research Center, College Station, Texas, 1994.
- ²⁸⁸ T. A. Albahri, A. F. Aljasmi, SGC method for predicting the standard enthalpy of formation of pure compounds from their molecular structures. *Thermochim. Acta* 415 (2013) 46-60.
- ²⁸⁹ W. V. Steele, R. D. Chirico, A. B. Cowell, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, Thermodynamic properties and ideal-Gas enthalpies of formation for methyl benzoate, ethyl benzoate, (*R*)-(+)-limonene, *tert*-amyl methyl ether, *trans*-crotonaldehyde, and diethylene glycol *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 667-688.
- ²⁹⁰ K.B. Wiberg, R. F. Waldron, Lactones. 2. Enthalpies of hydrolysis, reduction, and formation of the C4-C13 monocyclic lactones. strain energies and conformations, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 7697-7705.
- ²⁹¹ W. V. Steele, The standard enthalpies of formation of cyclohexylamine and cyclohexylamine hydrochloride, *J. Chem. Thermodyn.*, 11 (1979) 1185-1188.
- ²⁹² G. E. Moore, M. L. Renquist, G. S. Parks, Thermal data on organic compounds. XX. Modern combustion data for two methylnonanes, methyl ethyl ketone, thiophene and six cycloparaffins, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1505-1507.
- ²⁹³ W. D. Good, J. F. Messerly, A. G. Osborn, D. R. Douslin, Enthalpies of formation of cyclopentylamine and cyclobutylamine; vapor pressure of cyclopentylamine, *J. Chem. Thermodyn.* 7 (1975) 285-291.
- ²⁹⁴ N. M. Gutner, V. L. Ryadnenko, N. A. Karpenko, E. F. Makhinya, N. N. Kiseleva, Standard enthalpies of formation of some cyclic derivatives, *Probl. Kalorim. Khim. Termodin.*, *Dokl. Vses. Konf.*, 10th, 1 (1984) 196-198.

²⁹⁵ V. W. Steele, R. D. Chirico, A. Nguyen, S. E. Knipmeyer, The thermodynamic properties of 2-methylaniline and *trans*-(*r,S*)-decahydroquinoline, J. Chem. Thermodyn, 26 (1994) 515-544.

²⁹⁶ J. A. Draeger, Chemical thermodynamic properties of molecules that undergo inversion. II The methylanilines, J. Chem. Thermodyn. 16 (1984) 1067-1073.