

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMOQUÍMICA DE ADUTOS ENTRE TRIBENZIL
E TRIETILFOSFINÓXIDOS COM CLORETOS DE
ZINCO, CÁDMIO E MERCÚRIO (II).
troca-se por "SC"

José Claudio de Queiroz

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMOQUÍMICA DE ADUTOS ENTRE TRIBENZIL E TRIETILFOSFINÓXIDOS
COM CLORETOS DE ZINCO, CÁDMIO E MERCÚRIO(II).

JOSE CLAUDIO DE QUEIROZ

Tese de Mestrado orientada pelo
Prof.Dr. Aécio Pereira Chagas

- Campinas 1979 -

À

Meus pais e irmãos,
com gratidão.

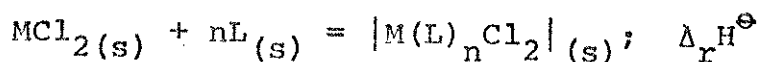
AGRADECIMENTOS

Os meus agradecimentos:

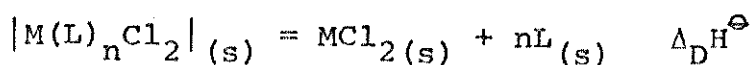
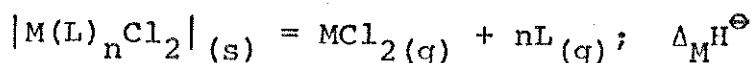
- ao Prof.Dr. Aécio Pereira Chagas pela orientação deste trabalho e apoio recebido;
- à Universidade Federal do Ceará pela oportunidade oferecida;
- à Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP pelas facilidades concedidas;
- à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) através do Plano Nacional de Capacitação de Docentes (PICD), pela bolsa de estudos concedida;
- à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo auxílio financeiro concedido;
- à Divisão de Engenheiros Espaciais do Centro Técnico Aéreo e Espacial pelo uso do Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC-1) e em especial as pessoas: Engenheiro Ana Maria Montenegro e sua auxiliar Técnica, Srta. Vânia;
- à Sra. Neusa Maria Couto de Moraes e Sr. Rinaldo Teixeira de Moraes, pela ajuda técnica;
- à Srta. Cássia Regina Rigoletto pela obtenção das curvas termogravimétricas;
- aos Srs. Roberto Siqueira de Camargo e Fernando Pereira do Nascimento, por obterem os espectros de massa;
- ao Sr. Celso Craveiro Gusmão, pelo desenhos deste trabalho;
- à Srta. Marilza Vezehaci pelo excelente trabalho datilográfico;
- aos amigos de pós-graduação pela boa convivência e amizade demonstrada;
- Aos professores e funcionários do Instituto de Química, que de uma forma ou de outra, colaboraram neste trabalho.

RESUMO

Foram determinadas as variações de entalpia padrão ($\Delta_r H^\ominus$) correspondente à reação:



(onde M = Zn, Cd e Hg(II); L = TBPO (Tribenzilfosfinóxido) e TEPO (Trietilfosfinóxido) e n = 1 ou 2; fazendo uso da calorimetria em solução. Determinou-se também as variações de entalpia padrão de sublimação dos ligantes ($\Delta_g H^\ominus$). Com estes dados juntamente com outros já existentes na literatura, calculou-se $\Delta_M H^\ominus$ e $\Delta_D H^\ominus$



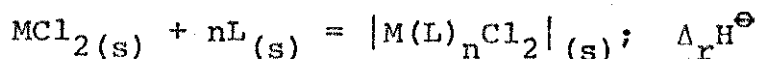
bem como a entalpia padrão de formação ($\Delta_f H^\ominus$) para estes ligantes e adutos.

Através dos espectros de massa e dados térmicos, observou-se que os adutos parecem não existir, em quantidades apreciáveis fora do estado sólido.

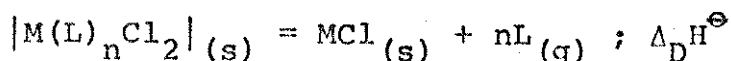
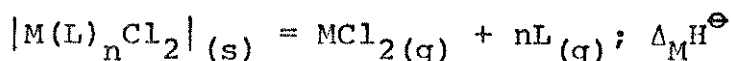
Usando a aproximação de que a entalpia de sublimação do complexo seja a mesma do ligante puro, calculou-se a entalpia de ligação metal-ligante $\Delta H(M...O)$.

SUMMARY

The standard enthalpy change ($\Delta_r H^\ominus$) for the reaction:



(where $M = Zn, Cd, Hg(II)$, $L = TBPO$ (Tribenzilphosphineoxide) and $TEPO$ (Triethylphosphineoxide) and $n = 1$ or 2 ; was measured by using solution calorimetry. The standard enthalpy change due to the sublimation of ligands ($\Delta_s^g H^\ominus$) was also measured. By using these data together with others found in the literature, it was possible to calculate $\Delta_M H^\ominus$ and $\Delta_D H^\ominus$, namely.



as well as the standard enthalpy of formation ($\Delta_f H^\ominus$) for these ligands and adducts.

From mass spectra and thermal data it was observed that these adducts seemingly do not exist in appreciable amounts, except in the solid state.

Assuming that the sublimation enthalpy of complex and pure ligand, are the same it was possible to calculate the bond enthalpy metal-ligand $\Delta H(M...O)$.

INDICE

Página

1 - INTRODUÇÃO.....	6
1.1 Adutos entre Fosfinóxido e Haletos Metálicos.....	6
1.2 Basicidade dos Fosfinóxidos.....	11
1.3 Objetivo do Trabalho.....	12

PARTE EXPERIMENTAL

2 - PREPARAÇÃO DOS LIGANTES.....	14
2.1 Tribenzilfosfinóxido (TBPO).....	14
2.2. Trietilfosfinóxido (TEPO).....	14
3 - PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS CLORETOS.....	15
3.1 Preparação do Cloreto de Zinco.....	15
3.2 Purificação do Cloreto de Cádmiu.....	16
3.3 Cloreto de Mercúrio (II).....	16
4 - PREPARAÇÃO DOS ADUTOS.....	16
4.1 Aduto $\text{Zn}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2$	17
4.2 Aduto $\text{Cd}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2$	17
4.3 Aduto $\text{Hg}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2$	18
4.4 Aduto $\text{Hg}(\text{TEPO})\text{Cl}_2$	18
4.5 Aduto $\text{Zn}(\text{TBPO})_2\text{Cl}_2$	19
5 - CARACTERIZAÇÃO DOS ADUTOS.....	20
5.1 Análises Químicas.....	20
5.2 Determinações do Ponto de Fusão.....	20
5.3 Termogravimetria.....	23
5.4 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho....	27
5.5 Espectrometria de Massa, Adutos e Ligantes.....	34

6 - DETERMINAÇÕES CALORIMÉTRICAS.....	39
6.1 Entalpias de Fusão do TBPO e TEPO.....	39
6.2 Capacidade Calorífica.....	42
6.3 Descrição do Sistema Calorimétrico de Precisão LKB- -8700-1.....	44
6.4 Medidas das Entalpias de Dissolução.....	47
7 - CÁLCULOS E RESULTADOS TERMOQUÍMICOS EXPERIMENTAIS.....	52
7.1 Entalpia Padrão de Fusão dos Ligantes ($\Delta_{\text{f}}^{\text{l}}\text{H}^{\ominus}$).....	52
7.2 Entalpia Padrão de Vaporização dos Ligantes ($\Delta_{\text{v}}^{\text{g}}\text{H}^{\ominus}$)...	53
7.3 Entalpia Padrão de Sublimação dos Ligantes ($\Delta_{\text{s}}^{\text{g}}\text{H}^{\ominus}$)....	57
7.4 Entalpia Padrão de Formação dos Ligantes na Fase <u>Ga</u> sosa ($\Delta_{\text{f}}^{\text{g}}\text{H}^{\ominus}(\text{g})$).....	57
7.5 Entalpia Padrão de Formação dos Ligantes na Fase <u>Sô</u> lida ($\Delta_{\text{f}}^{\text{g}}\text{H}^{\ominus}(\text{s})$).....	60
7.6 Entalpia Padrão de Reação Ácido-Base ($\Delta_{\text{r}}\text{H}^{\ominus}$).....	61
7.7 Entalpia Padrão de Formação dos Adutos ($\Delta_{\text{f}}\text{H}^{\ominus}$).....	62
7.8 Entalpia Reticular dos Adutos ($\Delta_{\text{M}}\text{H}^{\ominus}$).....	63
7.9 Entalpia de Decomposição dos Adutos ($\Delta_{\text{D}}\text{H}^{\ominus}$).....	64
8 - CONCLUSÕES.....	66
9 - APÊNDICE.....	71
10 - BIBLIOGRAFIA.....	79

SIMBOLOS E ABREVIACOES

$\ominus$	= designa função padrão
$\Delta H^\ominus$	= variação de entalpia padrão
$\Delta_r H^\ominus$	= entalpia padrão de reação "ácido-base"
$\Delta_f H^\ominus$	= entalpia padrão de formação
$\Delta_M H^\ominus$	= entalpia reticular
$\Delta_D H^\ominus$	= entalpia de decomposição
$\Delta H^\ominus(M...O)$	= entalpia de ligação "metal-oxigênio"
$\Delta_s^l H^\ominus$	= entalpia padrão de fusão
$\Delta_l^g H^\ominus$	= entalpia padrão de vaporização
$\Delta_s^g H^\ominus$	= entalpia padrão de sublimação
kJ	= quilo-Joule
K	= Kelvin
ν	= Frequência
$\Delta\nu$	= variação de frequência
TPPO	= Trifenilfosfinóxido
TBPO	= Tribenzilfosfinóxido
TEPO	= Trietilfosfinóxido
HMPO	= Hexametilfosforamida
TMPO	= Trimetilfosfinóxido
Qobs	= variação de entalpia observada
Solv	= solvente

1. Introdução

1.1 Adutos entre Fosfinóxidos e Haletos Metálicos

Os adutos entre fosfinóxidos e haletos metálicos são conhecidos desde 1861, quando Hoffman⁽¹⁾ descreveu a preparação de um aduto entre trietilfosfinóxido (TEPO) e iodeto de zinco ($\text{Zn}(\text{TEPO})_2\text{I}_2$).

No início desse século, em 1906, Pickard e Kenyon⁽²⁾ relataram a preparação de adutos de tri-metil-, -etil-, -propil-, -fenil- e -benzil fosfinóxidos com ácidos e haletos metálicos. Depois disto os fosfinóxidos só voltaram a ser estudados a partir de 1950, e desde então um grande número de compostos tem aparecido na literatura.

Uma revisão bastante completa envolvendo principalmente aspectos preparatórios e estruturais, foi realizada por Karayannis, Mikulski e Pytlewsky⁽³⁾, e mais recentemente por Massabine⁽⁴⁾. Nota-se que durante todo esse tempo, a maior parte dos estudos efetuados com estes adutos, tem como objetivo principal, avaliar a "força doadora" dos ligantes através da variação de frequência da banda $\nu(\text{PO})$ (estiramento da ligação P-O) do espectro de absorção no infra-vermelho.

Os resultados encontrados na literatura enfatizam que a formação dos complexos, tende geralmente a diminuir a frequência da banda $\nu(\text{PO})$ em relação ao ligante puro e tal fato é atribuído a formação da ligação metal-oxigênio.

Nesta introdução, faremos uma abordagem muito suscinta de alguns estudos realizados com adutos de fosfinóxidos, que procuraram correlacionar a "força doadora" dos ligantes com o deslocamento da frequência de vibração $\nu(\text{PO})$.

Cotton e colaboradores⁽⁵⁾, estudaram o efeito da complexação por fosfinóxidos na banda $\nu(\text{PO})$. Os deslocamentos de frequência observados, foram interpretados como devido a variação da constante de força da ligação P-O com a complexação e como devido também ao acoplamento entre os modos vibracionais P-O e O-M. A diminuição da constante de força P-O reflete uma diminuição da ordem de ligação P-O.

Frazer, Gerrard e Twaits⁽⁶⁾, correlacionaram a diminuição da frequência da banda $\nu(\text{PO})$ observada em adutos de trifenil fosfinóxidos e de vários haletos metálicos, com uma dada sequência de acidez desses haletos; sequência esta fundamentada em dados de natureza bem diferente dos de espectro infra-vermelho.

Segundo Bell e colaboradores⁽⁷⁾, as frequências de vibração do grupo (PO) no infra-vermelho e Raman, variam linearmente com a eletronegatividade dos substituintes ligados ao átomo de fósforo.

Uma outra maneira usada para explicar o abaixamento da frequência de estiramento da banda $\nu(\text{PO})$, foi sugerido por Naumova, Vvendenskaya e Stepin⁽⁸⁾. Segundo estes autores, um deslocamento da densidade eletrônica da ligação (P-O) para o metal, acarreta em um aumento de eletronegatividade para o átomo de fósforo, influenciando o deslocamento da densidade eletrônica ao longo da ligação fósforo-substituinte.. Como resultado reflete no espectro infra-vermelho, uma queda na frequência vibracional da ligação (P-O), e um aumento da frequência de estiramento fósforo-substituinte.

Os critérios citados, não medem realmente a força da ligação metal-oxigênio, e foram criticados por Kinell, Lindqvist e Zackrisson⁽⁹⁾, por Zackrisson e Alden⁽¹⁰⁾, os quais afirmaram que a magnitude dos deslocamentos de frequência podem ser usadas somente quando as moléculas receptoras comparadas, estão nas mesmas con

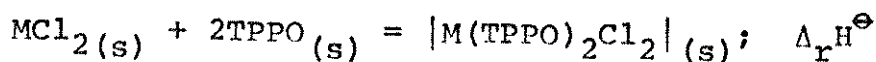
dições. Kinell⁽¹¹⁾ e, mais recentemente Alves⁽¹²⁾, estudaram os complexos de $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ e $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TMPO}$ e comprovaram experimentalmente, que não se pode relacionar a magnitude do deslocamento de frequência, com o poder doador dos fosfinóxidos.

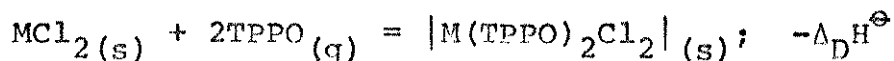
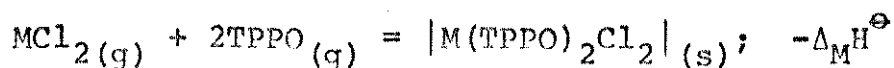
Uma outra maneira existente de avaliar a força doadora dos ligantes PO, embora ainda pouco usada, utiliza o critério energético, ou seja, a variação de entalpia (ΔH), na formação do complexo. Naumova, Vvendenskaya e Stepin⁽⁸⁾ revisaram alguns estudos termoquímicos que foram realizados com o POCl_3 . Os mesmos relataram que a formação da ligação doador-receptor pode ser caracterizada diretamente por um estudo calorimétrico das reações entre doadores e receptores.

Goldstein e colaboradores⁽¹³⁾ estudaram as reações de formação em benzeno e ciclo hexano, dos complexos formados entre $(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \text{SnX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{SnCl}_2$ e $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ com uma série de compostos com o grupo (PO). Observaram que não há correlação entre a variação de frequência e a variação de entalpia, mas que a magnitude da entalpia de formação é afetada muito substancialmente por dois fatores: o grau de alquilação do haleto e o caráter do substituinte no átomo de fósforo.

Laskorin, Yakshin e Sokal'skaya⁽¹⁴⁾, estudaram a transmissão de efeitos eletrônicos em complexos entre fenol e compostos com o grupo (PO). Encontraram correlação com as constantes dos substituintes com ΔH de reação em solução com $\Delta \nu(\text{OH})$. Entretanto não encontraram relação direta de ΔH com $\nu(\text{PO})$.

Recentemente Jorge⁽¹⁵⁾ fazendo uso das técnicas calorimétricas em solução, determinou as variações de entalpia padrão ($\Delta H^\ominus$), correspondentes às reações:





(M = Zn, Cd, Hg(II); TPPO = trifenilfosfinóxido)

e determinou também as entalpias de formação ($\Delta_f H^\ominus$) desses adutos.

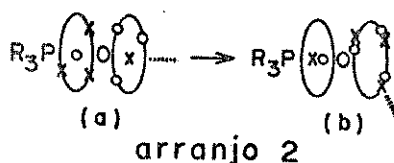
A análise dos resultados encontrados, não apresentou correlação entre os dados termoquímicos e espectroscópicos.

Acreditamos ser oportuno, mesmo diante da falta de dados, a criação e/ou utilização de um outro modelo teórico, para que possamos melhor racionalizar o comportamento da banda $\nu(P-O)$, com os resultados.

Bent^(16,17) baseando-se nas idéias de Linett⁽¹⁸⁾, apresenta um modelo no qual observamos que a relação entre a ordem e comprimento da ligação P-O com o ângulo de ligação P-O-M nos adutos é dependente da natureza do receptor. O que se segue é praticamente a transcrição da descrição de Bent⁽¹⁶⁾. O átomo de oxigênio de uma molécula R_3PO (fosfinóxido), sendo o mais eletronegativo, tem próximo ao seu caroço atômico, oito elétrons no nível de valência, num arranjo tetraédrico no qual em cada vértice há um par de elétrons com spins opostos. A ligação (P-O) pode ser então considerada como sendo formada da união do íon O^{2-} com o íon R_3P^{2+} . Daí pelo menos seis possibilidades poderão ser consideradas. Se os dois conjuntos de spin no íon O^{2-} forem totalmente coincidentes no composto R_3PO , a distribuição de carga resultante para o O^{2-} , é tetraédrica e o átomo de fósforo pode ser visto próximo: 1º) de um canto do tetraedro O^{2-} ; 2º) de uma aresta do tetraedro O^{2-} ; ou 3º) de uma face do tetraedro O^{2-} , formando assim uma simples, dupla ou tripla ligação. Se por outro lado os dois conjuntos de spins no íon O^{2-} , forem totalmente anti-coincidentes, a distribuição de car

ga resultante para O^{2-} , é semelhante a um cubo, e o átomo de fósforo pode ser visto próximo: 4º) de um canto do cubo O^{2-} ; 5º) de uma aresta do cubo O^{2-} , ou 6º) de uma face do cubo O^{2-} . A 5a. possibilidade corresponde a uma simples ligação ampliada. A 4a. possibilidade corresponde a um conjunto de spins para a formação de uma simples ligação, e um outro conjunto de spins para a formação de uma tripla ligação, deslocada um tanto em direção ao caroço do átomo de oxigênio. A 4a. formulação coloca na região da ligação P-O aproximadamente quatro elétrons (ver arranjo 1).

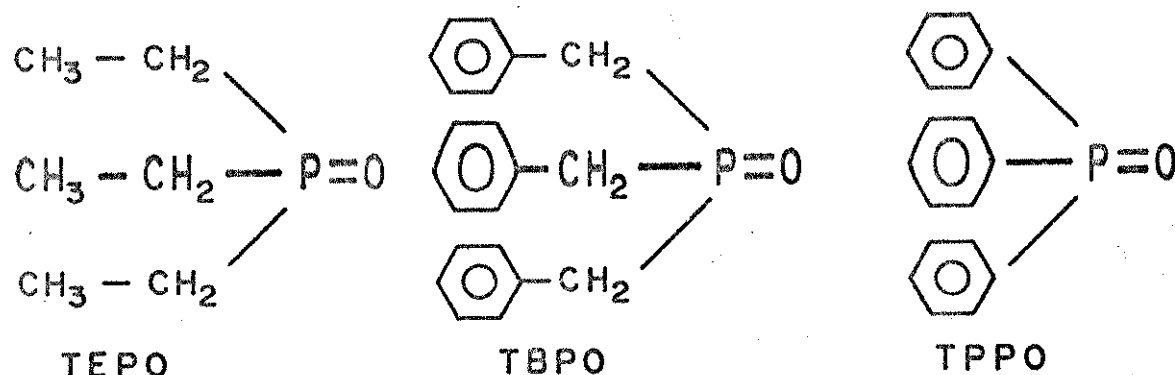
Magneticamente uma ligação P-O do tipo mostrada no arranjo 1, possuirá propriedades de tripla ligação. Estruturalmente o átomo de oxigênio será capaz de atuar como um doador de elétrons na direção ao longo do eixo da ligação (P-O). Um ácido de Lewis, capaz de interagir efetivamente com um par de elétrons espacialmente coincidente, poderá forçar o conjunto de spins próximo ao oxigênio do R_3PO , para uma parcial, ou quase total coincidência. (ver arranjo 2). A medida que aumenta a coincidência dos conjuntos de spins no nível de valência do átomo de oxigênio, dois efeitos serão notados: 1º) diminuição do ângulo da ligação (P-O-M), de 180° para um ângulo de aproximadamente 109° , o que ocorreria no limite de total coincidência; 2º) aumento do comprimento da ligação (P-O) passando para um comprimento da ligação de quatro elétrons para o de uma de dois elétrons, no limite total de coincidência (ver arranjo 2b).



Isto, de um certo modo, racionaliza as observações feitas em complexos deste tipo.

1.2 Basicidade dos Fosfinóxidos

Os fosfinóxidos estudados neste trabalho são o Trietilfosfinóxido (TEPO) e o Tribenzilfosfinóxido (TBPO). Também utilizaremos dados referentes ao trifenilfosfinóxido (TPPO).



Tendo em vista a natureza do substituinte preso ao átomo de P, a capacidade doadora de elétrons do oxigênio irá variar, perante um dado haleto metálico.

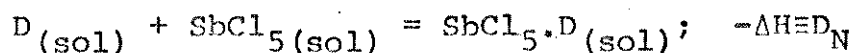
Senegacnik e colaboradores⁽¹⁹⁾ relataram a extração do ácido nítrico aquoso por solução de TBPO, TPPO e TOPO (tri-n-octilfosfinóxido) em 1-2 dicloroetano. Verificaram que a natureza do substituinte ligado ao átomo de fósforo influencia nos valores das constantes de hidratação e de protonação, e que o decréscimo de eletronegatividade do substituinte, resulta em um aumento de basicidade do fosfinóxido. Assim estabeleceram a seguinte ordem de basicidade para os fosfinóxidos estudados: TPPO < TBPO < TOPO.

Sheka e colaboradores⁽²⁰⁾ constataram que a eletronegatividade ou constante ν de Taft, do grupo C_6H_5 , é maior que a do $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$.

Quanto maior a eletronegatividade do substituinte ligado ao átomo de fósforo, maior a atração sobre os elétrons de fósforo

ro, e por conseguinte, menor será a densidade eletrônica no oxigênio.

Também, tendo em vista os estudos de donicidade realizados por Gutmann e sua escola⁽²¹⁾, os quais estabeleceram que a medida relativa da basicidade de um doador D, é dada pela entalpia de sua reação em solução de 1,2 dicloroetano com SbCl_5 .



Foram realizadas uma série de determinações do "número de doação" ("Donnor number", D_N), que é uma medida da donicidade.

Na literatura estão registrados números de doação de vários fosfinóxidos, por exemplo:

$$\text{Trimetilfosfinóxido (TMPO)} \quad D_N \approx 33 \quad \text{Kcal} \times \text{mol}^{-1} \quad (22)$$

$$(\text{TPPO}) \quad D_N = 32,5 \quad " \quad " \quad (21)$$

$$(\text{TEPO}) \quad D_N \approx 40 \quad " \quad " \quad (23)$$

$$\text{Hexametilfosforamida (HMPO)} \quad D_N = 38,8 \quad " \quad " \quad (23)$$

Baseado nos estudos de eletronegatividade dos substituintes, e de posse dos dados de donicidade, podemos então estabelecer a seguinte ordem de basicidade para os fosfinóxidos relatados:



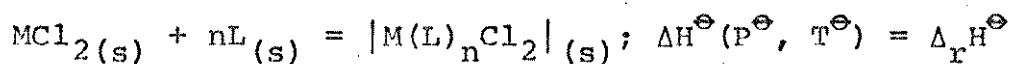
1.3 Objetivo do Trabalho

O nosso objetivo foi o de continuarmos um estudo sistemático que está sendo desenvolvido neste laboratório, tendo em vista a caracterização energética dos adutos entre haletos de zinco, cádmio e mercúrio II, com compostos doadores em que o átomo ligante é o oxigênio ou o nitrogênio.

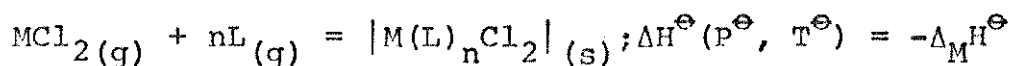
Neste foi estudado a termoquímica de adutos entre os clo

retos de zinco, cádmio e mercúrio-II com fosfinóxidos (TEPO, TBPO), tendo sido determinado as entalpias padrão referentes às seguintes reações:

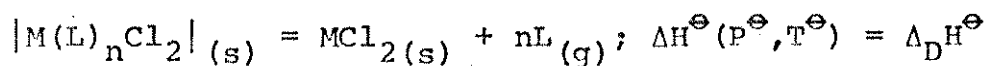
Entalpia padrão de reação "ácido-base" ($\Delta_r H^\ominus$)



Entalpia reticular do aduto ($\Delta_M H^\ominus$)



Entalpia de Decomposição ($\Delta_D H^\ominus$)



Foi avaliada também a entalpia padrão de formação ($\Delta_f H^\ominus$) dos ligantes e dos adutos.

PARTE EXPERIMENTAL

2. Preparação dos Ligantes

Os fosfinóxidos foram preparados segundo o método geral já descrito na literatura⁽²⁾: preparação do composto de Grignard correspondente, reação deste com um haleto de fósforo III e a seguir a fosfina obtida é oxidada a fosfinóxido.

2.1 Tribenzilfosfinóxido (TBPO) (24)

No caso do TBPO, uma solução de cloreto de benzil-magnésio, foi preparada, pela adição de cloreto de benzila ao magnésio metálico, em éter etílico anidro. A mistura mantida em atmosfera de nitrogênio e banho de gelo, foi agitada até que praticamente, todo magnésio fosse dissolvido. A essa solução, adicionou-se lentamente PCl_3 diluído em éter anidro, mantendo-se o sistema à baixa temperatura. Após violenta reação, deixou-se a solução refluxar por cerca de 14 horas. Depois desse tempo, foi tratada com uma solução saturada de cloreto de amônio, a seguir com HCl 2N. A fase orgânica foi separada, e adicionou-se H_2O_2 a fim de oxidar a tribenzilfosfina a fosfinóxido. O produto foi recristalizado em etanol anidro e o rendimento foi da ordem de 65%. O TBPO assim obtido e sublimado apresentou ponto de fusão 218°C .

2.2 Trietilfosfinóxido (TEPO)

Na preparação do TEPO, feita conforme Hein e Hecker⁽²⁵⁾, o reagente de Grignard obtido em Et_2O , foi o brometo de etil magnésio.

Ao mesmo, foi adicionado lentamente PBr_3 em Et_2O , produzindo reação violenta. A seguir a mistura foi destilada sob cor

rente de CO_2 ; inicialmente é obtido cerca de 6% de trietilfosfina (TEP), com éter, e o restante da TEP, só é destilada na faixa de temperatura de 120-180°C mantendo-se o aquecimento durante 3 horas.

Ao éter e a fosfina da destilação, adicionam-se iodeto de potássio e H_2O_2 30%, gota-gota, até que permaneça a cor do I_2 . Em seguida é feita a separação de fases.

A fase aquosa é então tratada com NaOH sólido, até ficar saturada e a seguir adiciona-se benzeno. O TEPO e o benzeno ficam como óleo na parte superior. Feita nova separação de fases, resta o TEPO em benzeno.

Esta solução é fracionada a vácuo, para obter o TEPO, que depois é recristalizado em éter de petróleo (60-80°), sendo seco a vácuo por cerca de 5 dias. O TEPO assim preparado apresentou um rendimento de 50% do teórico; é muito higroscópico, e o ponto de fusão obtido foi 52-52,5°C.

3. Preparação e Purificação dos Cloretos

Os cloretos utilizados neste trabalho, para a obtenção e estudo dos adutos, foram os cloretos de zinco, cádmio e mercúrio II.

3.1 Preparação do Cloreto de Zinco

O cloreto de zinco, foi preparado segundo método descrito por Hamilton e Butler⁽²⁶⁾. Borbulhou-se cloreto de hidrogênio anidro em éter etílico anidro, contendo zinco metálico seco.

Depois que todo ácido clorídrico reagiu, filtrou-se a solução etérica de ZnCl_2 em placa porosa e atmosfera de nitrogênio, para eliminar o excesso de zinco colocado previamente. Evaporou-se o filtrado a vácuo, inicialmente à temperatura ambiente e logo a

seguir a 170° , obtendo-se assim o produto puro.

3.2 Purificação do Cloreto de Cádmio

O produto comercial (Carlo Erba), foi purificado conforme o método descrito por Christov⁽²⁷⁾. Cerca de 5g de $\text{CdCl}_2 \cdot 2.1/2 \text{H}_2\text{O}$, foi tratado com 40ml de cloreto de acetila à temperatura ambiente durante mais de 14 horas com agitação constante. Depois o cloreto de acetila foi removido por filtração à vácuo, em placa porosa, e o CdCl_2 sólido, foi seco a vácuo com aquecimento brando, durante 5 dias.

3.3 Cloreto de Mercúrio II

Foi usado o produto comercial anidro PA (Fisher), sem nenhuma purificação.

Para os sais utilizados, foram feitas análises elementar, cujos métodos serão descritos posteriormente.

Tabela 1 - Análise dos Cloretos

HALETO	% METAL		% de CLORO	
	Calculada	Encontrada	Calculada	Encontrada
ZnCl_2	47,97	47,68	52,03	51,80
CdCl_2	61,32	60,92	38,68	38,46
HgCl_2	73,88	73,51	26,12	25,77

4. Preparação dos Adutos

Em todas as preparações com o TEPO, foi necessário trabalhar em condições rigorosamente anidras, devido o mesmo ser muito sensível ao ar. Os haletos e o ligante foram manuseados em câmara-

-seca, e todas as adições foram efetuadas com auxílio de linha de vácuo sob atmosfera de nitrogênio seco. Os compostos preparados não foram anteriormente descritos na literatura.

4.1 Aduto Zn (TEPO)₂Cl₂

Para a preparação desse aduto, reagiu-se a frio aproximadamente 1 grama de cloreto de zinco, dissolvido em 15ml de álcool etílico anidro, com TEPO em excesso (em relação a quantidade requerida para satisfazer a estequiometria 1:2), dissolvido em cerca de 20ml do mesmo solvente. A adição da segunda solução foi feita com o auxílio de uma seringa de vidro, mantendo-se a mistura em agitação magnética constante, e protegida da umidade exterior. A precipitação do aduto ocorreu quase que imediatamente à adição do ligante. A solução sobrenadante foi retirada por filtração em placa porosa e em atmosfera de nitrogênio, e o sólido branco foi lavado várias vezes com éter etílico anidro, para eliminar o possível excesso do ligante, e então seco em linha de vácuo por cerca de 8 horas.

Vale salientar que não foram feitas tentativas de sínteses em outras condições, requerentes a obtenção do aduto em outra estequiometria.

4.2 Aduto Cd(TEPO)₂Cl₂

O cloreto de cádmio foi dissolvido a quente, em álcool etílico anidro, e continuamos com a mesma técnica que usamos para o composto de zinco. A precipitação do aduto ocorre quase duas horas após a adição do ligante estando a mistura sob agitação constante.

Também foram feitas tentativas de sínteses a quente e a

frio utilizando como solvente o álcool metílico anidro, mas o pre cipitado obtido não apresentava uma estequiometria definida.

O referido complexo, foi ainda preparado utilizando-se o seguinte procedimento:

O cloreto de cádmio juntamente com o ligante em quantidades para obedecer a estequiometria 1:2 foram colocados em uma am pola de vidro e que depois foi selada. A ampola selada, foi conec tada a um agitador mecânico e mergulhada em um banho de glicerina. O sistema em agitação foi aquecido e mantido a uma temperatura cons tante, um pouco acima do ponto de fusão do ligante, até que todo cloreto se dissolvesse no ligante fundido. Em seguida, depois de esfriado, o sólido branco obtido, foi triturado e lavado com éter etílico anidro e depois seco a vácuo.

4.3 Aduto $\text{Hg}(\text{TEPO})_2 \text{Cl}_2$

Foram tentadas várias sínteses, tanto a frio como a quente, em etanol e metanol anidros, objetivando a obtenção do adu to na estequiometria 1:2. Mas em todos os casos, os produtos obti dos não apresentavam uma estequiometria definida. Entretanto foi possível a obtenção do aduto $\text{Hg}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2$, aquecendo-se o cloreto de mercúrio juntamente com o ligante em uma ampola selada. A mis tura contida na ampola, foi agitada e aquecida a 60°C , até que to do o cloreto se dissolvesse no ligante fundido. O composto formado foi lavado com éter etílico anidro e seco a vácuo.

4.4 Aduto $\text{Hg}(\text{TEPO})\text{Cl}_2$

Nesse caso adotou-se o seguinte procedimento: o ligante em quantidade excedendo ligeiramente a estequiometria 1:1, dissol vido em éter etílico anidro, foi adicionado a pasta de cloreto de

mercúrio em éter etílico, sob atmosfera de nitrogênio e banho de gelo. A mistura foi levada ao congelador, e só após dez dias o composto começou a cristalizar-se. A solução sobrenadante foi retirada por filtração em placa porosa e em atmosfera de nitrogênio seco, e o sólido obtido foi seco em linha de vácuo. Não foram feitas tentativas de sínteses em outras condições.

4.5 Aduto $\text{Zn (TBPO)}_2\text{Cl}_2$

A síntese para a obtenção desse complexo foi realizada a quente, devido a pouca solubilidade do ligante em álcool etílico anidro. A uma temperatura de aproximadamente 60°C , o TBPO dissolvido em etanol foi adicionado à solução do cloreto em etanol. A precipitação do aduto ocorreu imediato a adição do ligante, e a solução sobrenadante foi retirada, por filtração em placa porosa.

Para eliminar o excesso de ligante, o composto foi lavado com álcool metílico anidro, e depois secado a vácuo.

Também não foram feitas outras tentativas de sínteses tendo em vista a obtenção de uma estequiometria diferente.

5. Caracterização dos Adutos

5.1 Análises Químicas

Para os adutos obtidos, foram realizadas as análises de metal, cloreto e fósforo; cujos resultados são encontrados na Tabela 2.

As análises de metal, foram feitas via titulação complexométrica com EDTA, como descrita por Flaschka (28). Nas determinações de zinco foi utilizado o método da titulação direta, com indicador, Erto T em pH 10. Enquanto que para os compostos de cádmio e mercúrio, os referidos metais foram determinados por titulação e substituição ou deslocamento, fazendo uso do espectrofotômetro Metrohn-Herissau modelo E 1009, para uma melhor identificação do ponto final.

O cloreto foi determinado por titulação potenciométrica com nitrato de prata como descreve Vogel (29). Os compostos de mercúrio que não se dissociam em água, foram tratados com zinco metálico, antes de serem titulados (30).

O fósforo foi determinado colorimetricamente usando o método descrito por Salvage (31) e Furman (32), ou seja, o método fósforo-vanadato-molibdato.

Os resultados das análises químicas do metal, do cloreto e do fósforo estão na tabela 2.

5.2 Determinação do Ponto de Fusão

Os "pontos de fusão" são apresentados na tabela 3. Todos os adutos apresentam intervalo de fusão observável diretamente, ou no microscópio com luz polarizada. Entretanto uma análise desses intervalos de fusão é necessária, tendo em vista esclarecer, se há ou não cada aduto ocorre realmente fusão ou decomposição.

Tabela 2 - Análise Química dos Adutos

ADUTOS	% de Metal		% de Cloro		% de Fósforo	
	Calculada	Encontrada	Calculada	Encontrada	Calculada	Encontrada
Zn (TEPO) ₂ Cl ₂	16,16	16,19	17,52	17,28	7,66	7,50
Cd (TEPO) ₂ Cl ₂	24,89	25,31	15,69	15,43	6,86	6,69
Hg (TEPO) ₂ Cl ₂	37,16	37,30	13,14	12,90	5,74	5,82
Hg (TEPO) Cl ₂	49,45	49,81	17,48	17,16	7,64	7,71
Zn (TBPO) ₂ Cl ₂	8,41	8,38	9,12	9,02	3,98	3,89

Os adutos de zinco apresentam intervalos de fusão não coincidentes com o início da decomposição apresentadas pela Termogravimetria, entretanto quando se repete o processo de fusão para uma mesma amostra, não se consegue reprodução dos resultados. Isto pode indicar que os referidos compostos apresentam ponto de decomposição e não verdadeiros pontos de fusão.

Para o Cd (TEPO)₂Cl₂, que possui intervalo de fusão coincidente com o início da decomposição, e que também não reproduz o processo de fusão para uma mesma amostra, já permite, em relação aos compostos do zinco, afirmar com maior segurança a existência de um ponto de decomposição.

O aduto Hg(TEPO)₂Cl₂, muito embora não possuindo os da dos da termogravimetria, mas diante do fato da não repetição do intervalo de fusão para uma mesma amostra, é mais provável tratar-se de um ponto de decomposição, do que um ponto de fusão.

Para o composto Hg(TEPO) Cl₂, se apresentou diferente para interpretação, tendo em vista que a análise termogravimétrica do mesmo, não esclarece bem se acontece sublimação do composto, ou que a saída do ligante e a sublimação do sal ocorrem individualmente. Mas como ocorre reprodução do processo de fusão para uma mesma amostra, e o início da decomposição ou sublimação do composto, acontece a uma temperatura bem mais elevada, é mais sensato afirmarmos que o referido aduto possui ponto de fusão definido.

Tabela 3 - Pontos de Fusão, Adutos e Ligantes

SUBSTÂNCIAS	PONTOS DE FUSÃO (DECOMPOSIÇÃO) °C OBTIDOS	LITERATURA
Zn (TBPO) ₂ Cl ₂	(210-212)	
Zn (TEPO) ₂ Cl ₂	(86,5-87,5)	
Cd (TEPO) ₂ Cl ₂	(70-71)	
Hg (TEPO) ₂ Cl ₂	(49-51)	
Hg (TEPO) Cl ₂	(86-87)	
TBPO	(217,5-218)	209-212 *
TEPO	(51,5-52,5)	(50-51) **

*Referência⁽²⁴⁾

e

** Referência⁽²⁵⁾

5.3 Termogravimetria

As análises para obtenção dos termogramas dos compostos, foram realizados numa termobalança Perkin-Elmer modelo TGS-1, acoplada ao sistema DSC-2 Perkin-Elmer, com a função de programar a temperatura.

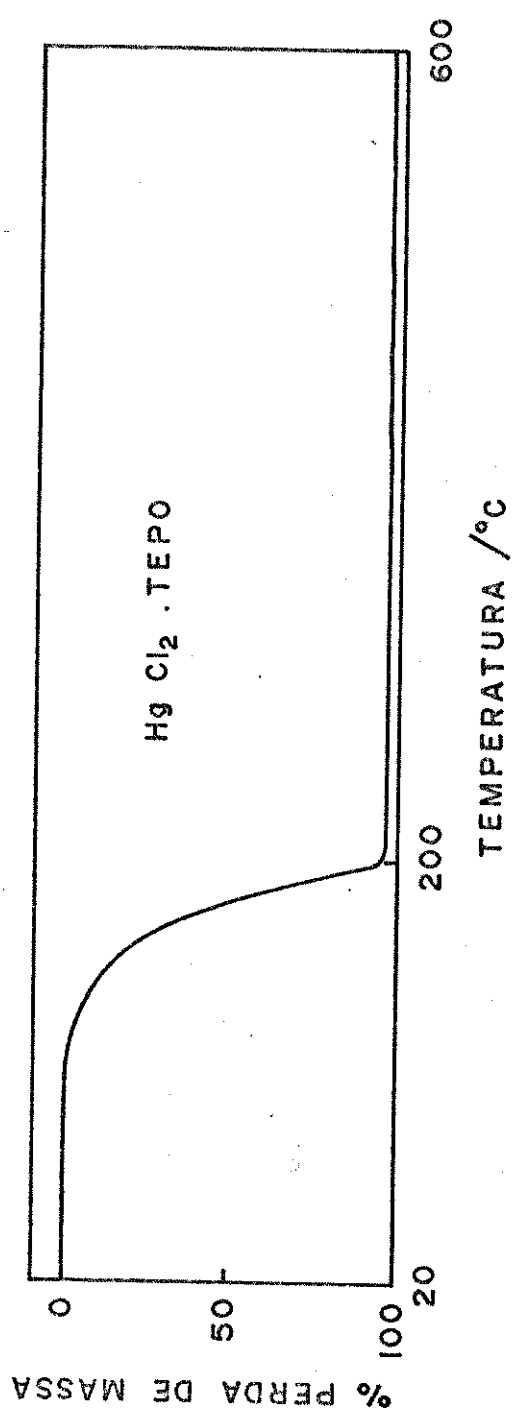
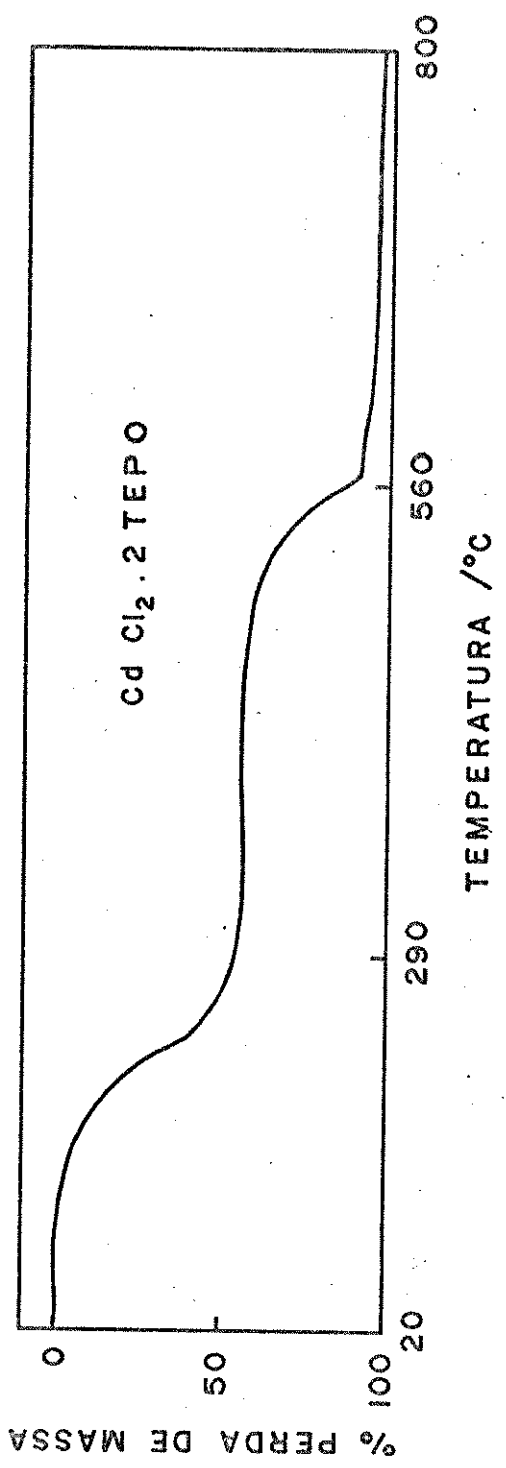
Em todas as análises, o forno foi mantido sob corrente de nitrogênio seco, e utilizou-se sempre a velocidade de aquecimento de 5°C/min.

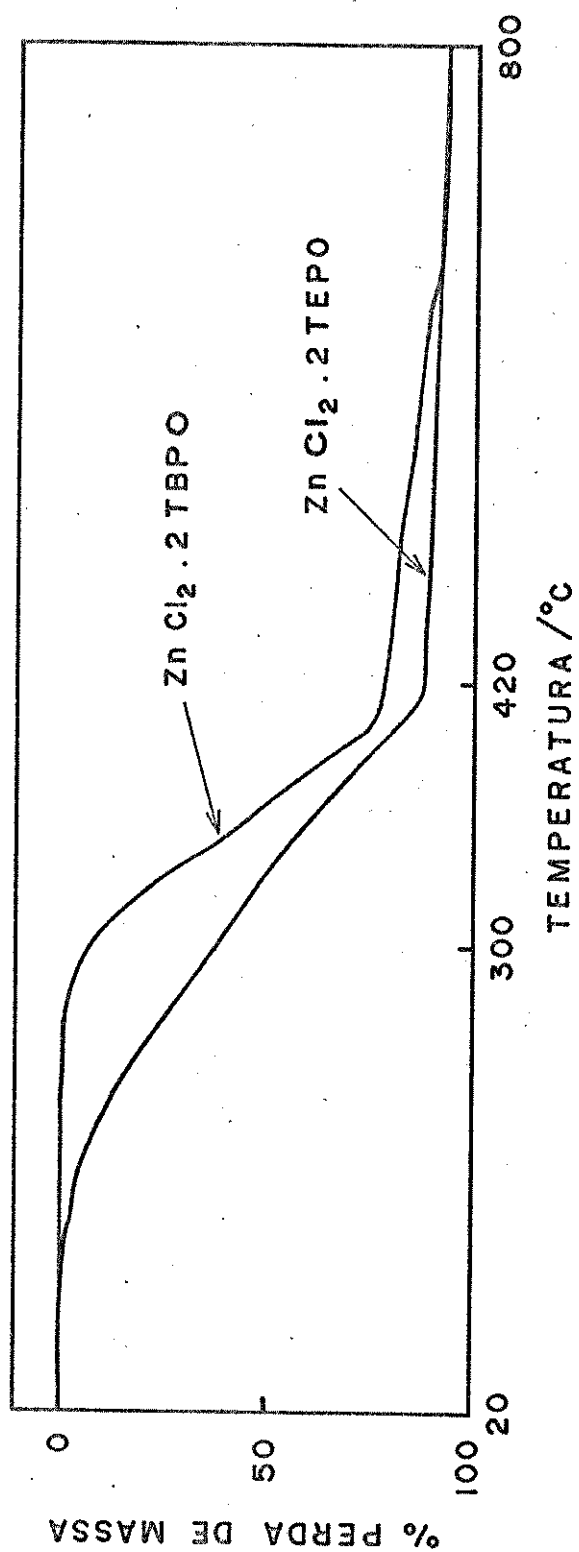
A faixa de aquecimento foi de 20°C a 840°C, para os compostos de zinco e cádmio, e até 600°C, para o composto Hg(TEPO)Cl₂.

As informações sobre a estabilidade térmica dos adutos foram tiradas dos termogramas mostrados a seguir. Os resultados estão na tabela 4, e foram obtidos conforme descreve Wendlaudt⁽³³⁾.

a) Zn(TBPO)₂Cl₂: A curva termogravimétrica desse composto apresenta duas etapas de perda de massa.

A primeira etapa, após o início da decomposição, na fai





xa de temperatura (235 a 398°C), com uma perda de massa correspondente à saída das duas moléculas do ligante. A segunda etapa, envolve uma faixa de temperatura bem grande e cuja perda de massa, pode corresponder a saída do ZnCl_2 .

Após a segunda etapa, há a permanência de um resíduo, não identificado, mas já um tanto característico em adutos cloreto de zinco.

b) $\text{Zn}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2$: O termograma desse composto, apresenta uma única etapa de perda de massa, numa faixa de temperatura de 102-415°C, que pode ser atribuída como a saída das moléculas do ligante seguida da do haleto, mas deixando um resíduo como no caso anterior.

c) $\text{Cd}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2$: A curva termogravimétrica que caracteriza as perdas de massa para esse auto, apresentam três etapas. Na primeira etapa observamos a saída das duas moléculas do ligante.

A segunda e a terceira etapas correspondem a saída do CdCl_2 sendo que a terceira é pouco perceptível quase que se confunde com o patamar horizontal.

d) $\text{Hg}(\text{TEPO})\text{Cl}_2$: A análise do termograma desse composto indica que a perda de massa total ocorre praticamente em uma única etapa. Mas não presta informação suficiente, para esclarecer se a saída do ligante é simultânea com a sublimação do sal, ou se ambas ocorrem individualmente.

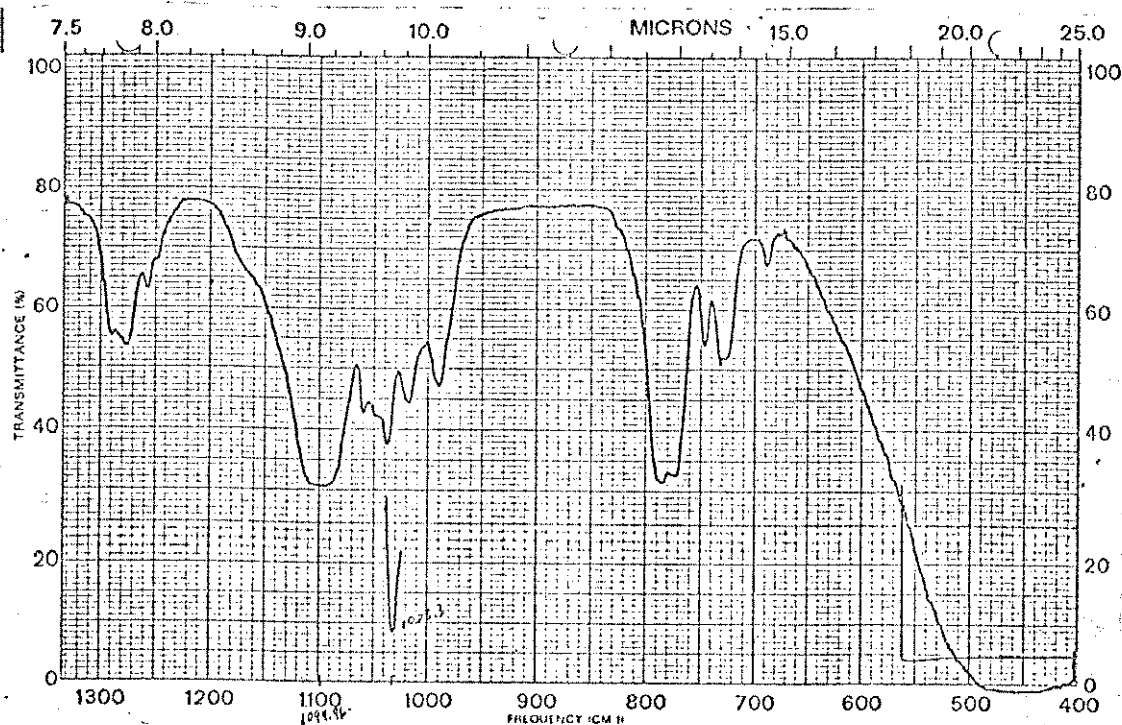
Tabela 4 - Resultados das Análises Termogravimétricas para os adutos de Zinco, Cádmio e Mercúrio-II.

ADUTO	FRAGMENTO	PERDA DE MASSA/%		FAIXA DE TEMPERATURA/°C
		Calculada	Observada	
$\text{Zn}(\text{TBPO})_2\text{Cl}_2$	TBPO	82,46	80,00	235-398
	ZnCl_2	17,54	13,00	398-669
	Restou		7,00	669-840
$\text{Zn}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2$	TEPO	63,32	92,00	102-415
	ZnCl_2	33,68	-	-
	Restou		7,00	415-840
$\text{Cd}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2$	TEPO	59,40	57,60	75-289
	CdCl_2	40,60	35,00	289-560
			6,2	560-840
$\text{Hg}(\text{TEPO})\text{Cl}_2$	TEPO	33,07	96,30	98-201
	HgCl_2	69,93		201-500
			2,9	

5.4 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros no infravermelho, do TBPO e dos adutos, foram feitos no espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 337, (na região de 4.000 a 400 cm^{-2}). Uma suspensão das substâncias em óleo mineral ("Nujol"), foi colocada entre placas de KBr ou de NaCl. Para a calibração do valor da frequência no papel, usou-se como referência as linhas $1601,8$ e $1028,3$ do poliestireno.

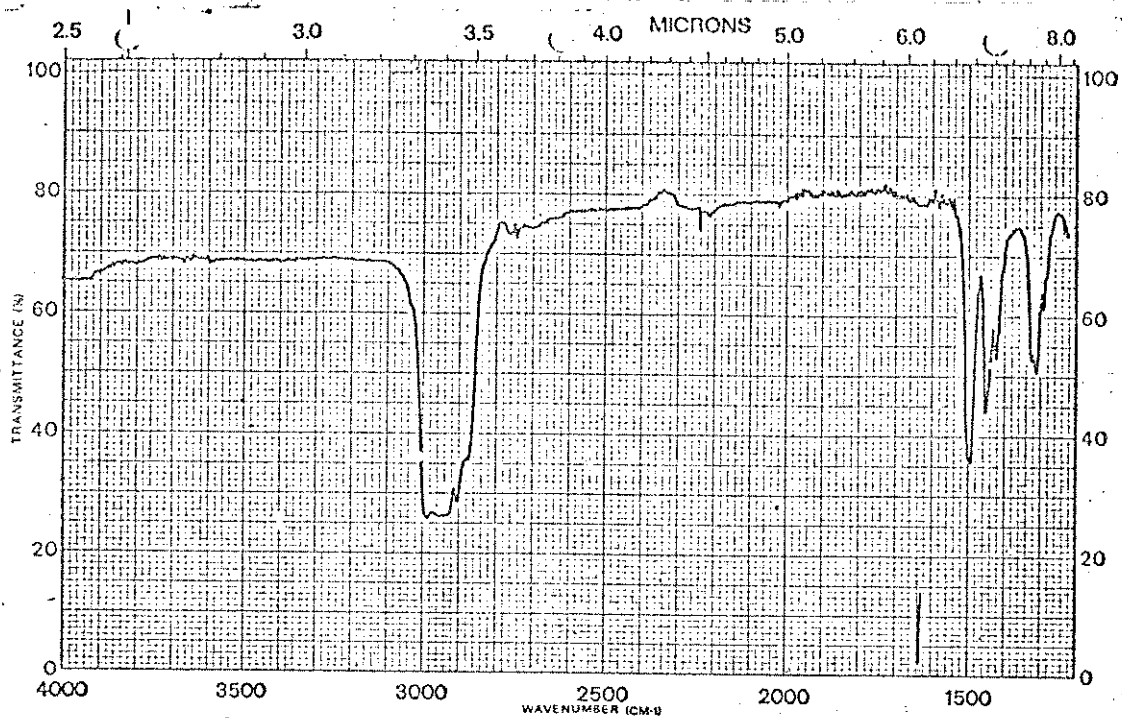
Nesse trabalho procurou-se identificar as frequências de estiramento das ligações P-O ($\nu(\text{PO})$) e comparar os valores encontrados para as mesmas nos adutos, com aquele do ligante livre, e verificar com isso que a formação de complexo com ligantes fosfinóxidos tende geralmente a abaixar a $\nu(\text{PO})$ em relação ao ligante puro, devido a formação da ligação metal oxigênio⁽⁵⁾. A atribuição



SAMPLE <u>H₂Cl₂ ITPD</u>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED <u>Slow</u>	OPERATOR <u>Jensen</u>
ORIGIN _____	CONC. _____	SPLIT <u>N</u>	DATE <u>11/2/78</u>
SOLVENT <u>Acetone</u>	CELL PATH <u>N=0.2</u>	REMARKS _____	
REFERENCE _____			

CONTROLE GRÁFICO DO BARR. C.B.S.A. SÃO PAULO - INDÚSTRIA BRASILEIRA

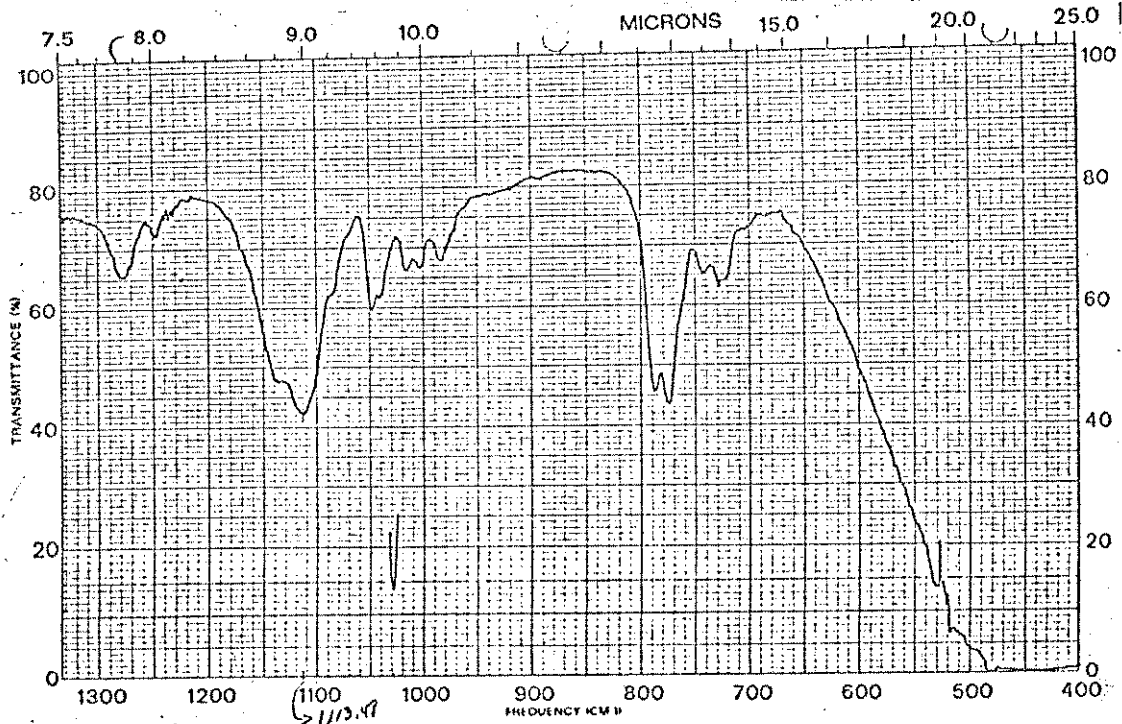
PR 337-1204



SAMPLE <u>H₂Cl₂ ITPD</u>	SOLVENT <u>Acetone</u>	SCAN SPEED <u>Slow</u>	OPERATOR <u>Jensen</u>
ORIGIN _____	CONC. _____	SPLIT <u>N</u>	DATE <u>11/2/78</u>
REFERENCE _____	CELL PATH <u>N=0.2</u>	REMARKS _____	

CONTROLE GRÁFICO DO BARR. C.B.S.A. SÃO PAULO - INDÚSTRIA BRASILEIRA

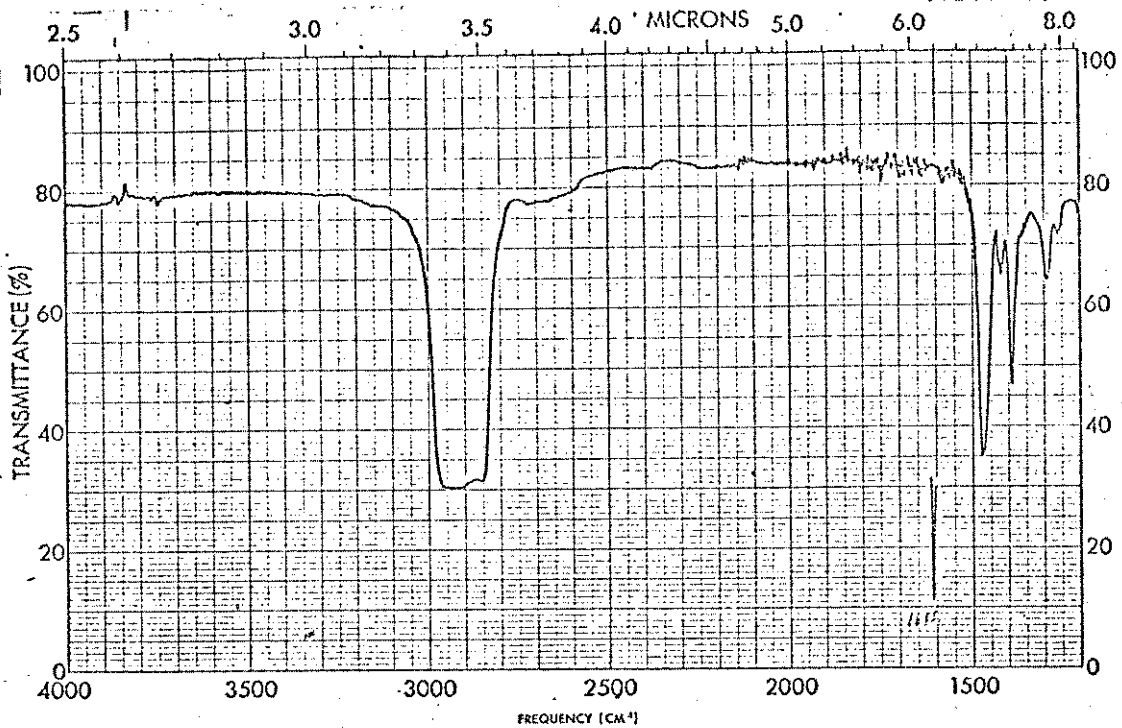
PR 337E-1203



SAMPLE <u>CaCl₂ 2TEPO.</u>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN _____	CONC. _____	SPLIT _____	DATE _____
SOLVENT _____	CELL PATH _____	REMARKS _____	
	REFERENCE _____		

CONTROLS SECTION DIAG. VIA INSTRON BRIDGE

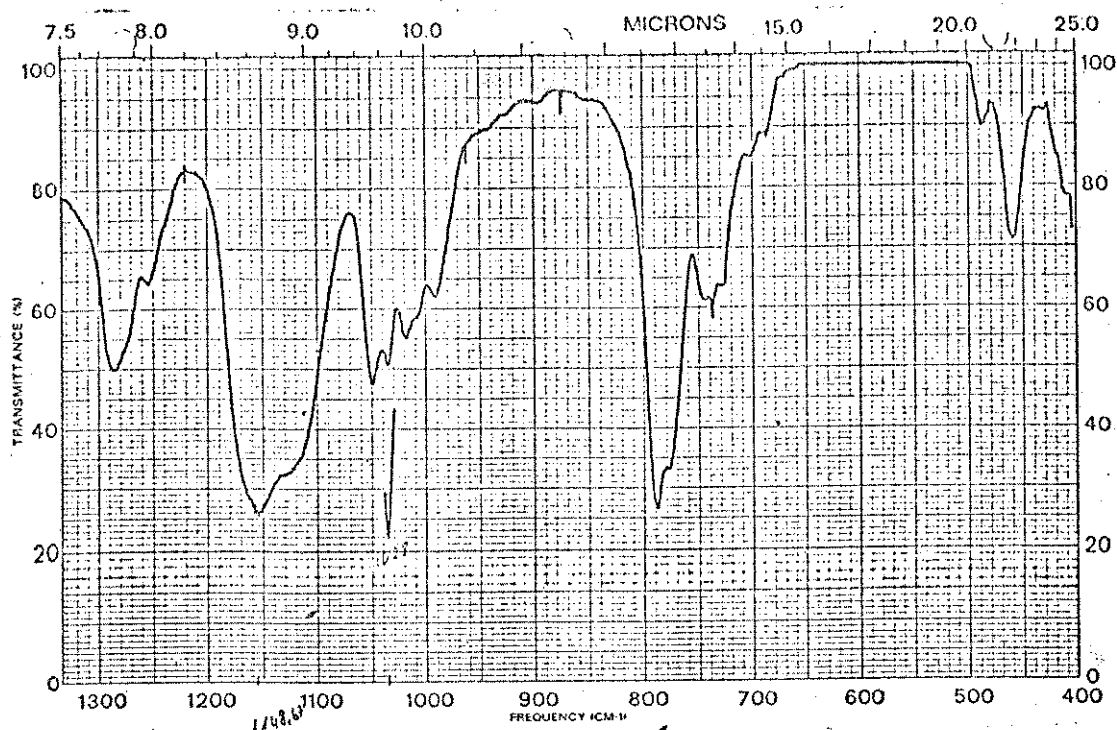
PR 337-1204



SAMPLE <u>CaCl₂ 2TEPO.</u>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN _____	CONC. _____	SPLIT _____	DATE _____
SOLVENT _____	CELL PATH _____	REMARKS _____	
	REFERENCE _____		

PART NO. 337-1203

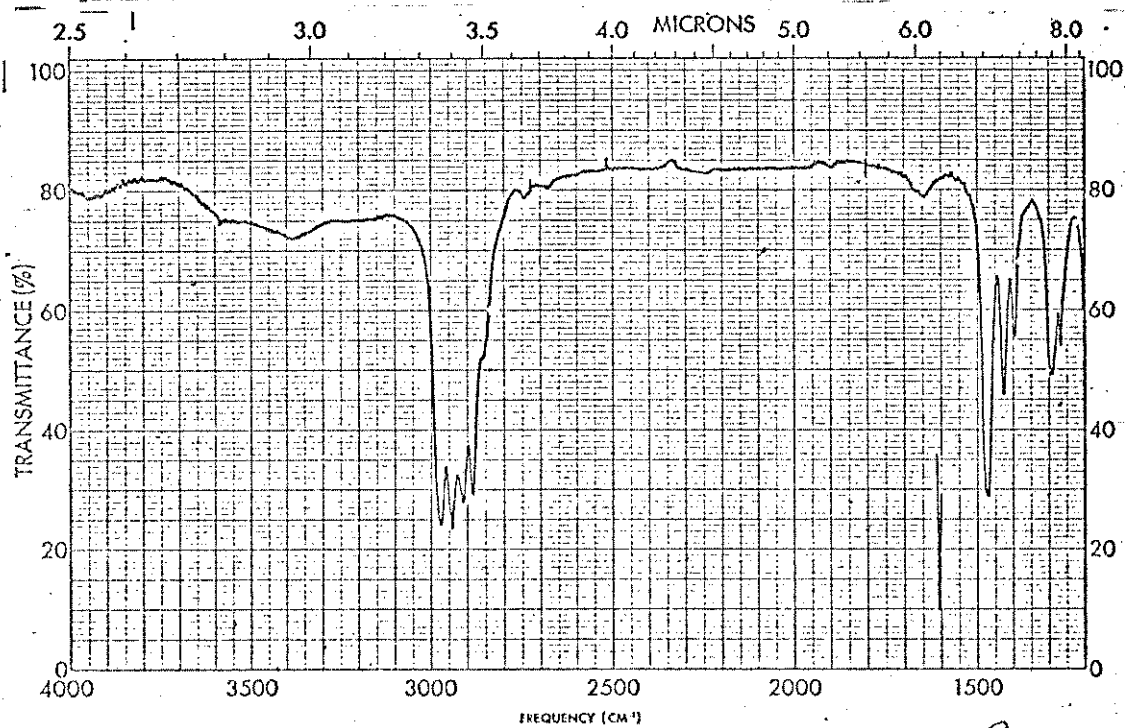
PERKIN-ELMER®



SAMPLE <u>HgCl₂ 2TEP</u>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED <u>Slow</u>	OPERATOR <u>Chen</u>
ORIGIN _____	CONC. _____	SPLIT _____	DATE <u>2/1/78</u>
SOLVENT <u>Nucl</u>	CELL PATH <u>KCl</u>	REMARKS _____	
REFERENCE _____			

E CONTROL BALANCE AND VIA INDUSTRIA BRASILEIRA

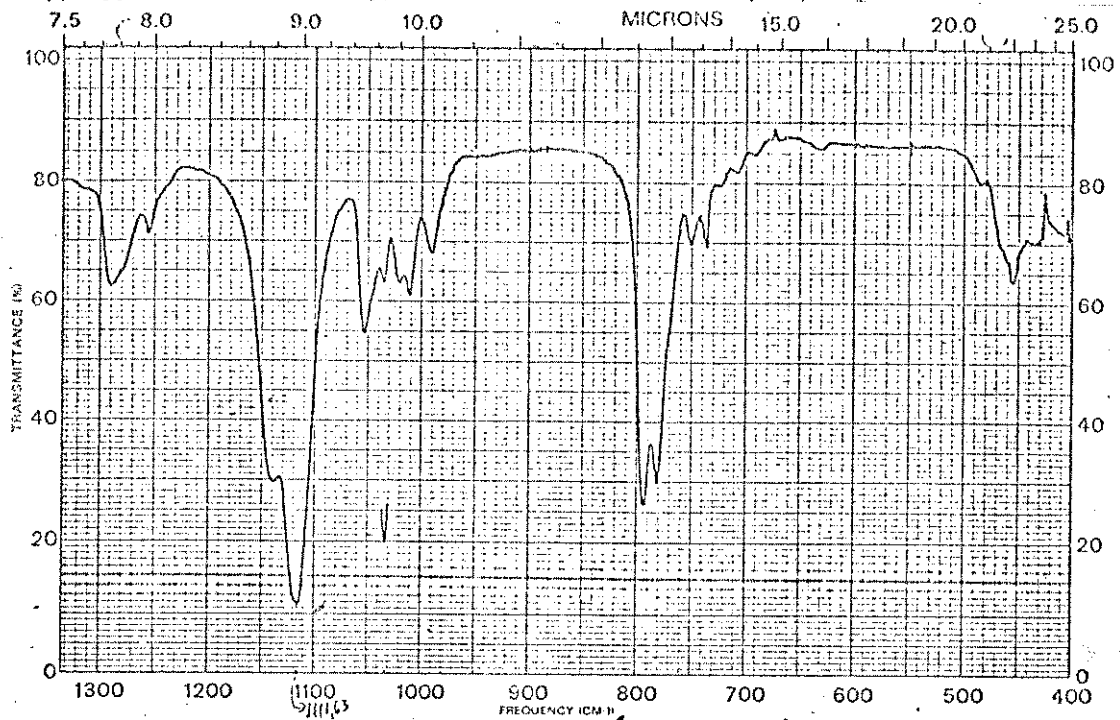
PR 337-1204



SAMPLE <u>HgCl₂ 2TEP</u>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED <u>Slow</u>	OPERATOR <u>Chen</u>
ORIGIN _____	CONC. _____	SPLIT <u>✓</u>	DATE <u>12/1/78</u>
SOLVENT <u>Nucl</u>	CELL PATH <u>Nucl</u>	REMARKS _____	
REFERENCE _____			

PART NO. 337-1203

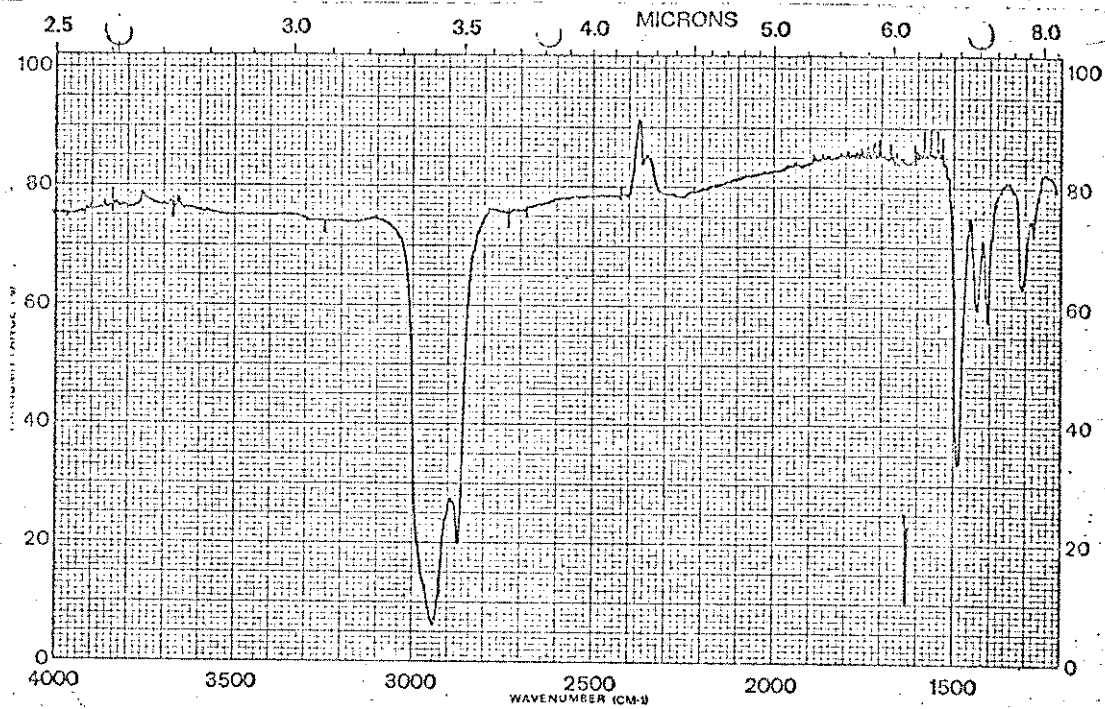
PERKIN-ELMER



SAMPLE <u>2nd₂ 2TEPD</u>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED <u>SLOW</u>	OPERATOR <u>Quilady</u>
ORIGIN _____	CONC. _____	SLIT <u>N</u>	DATE <u>26/05/77</u>
SOLVENT <u>Nujol</u>	CELL PATH <u>KBr</u>	REMARKS _____	
REFERENCE _____			

CONTROLES SAATCHI & SAATCHI S.A. SÃO PAULO - INDÚSTRIA BRASILEIRA

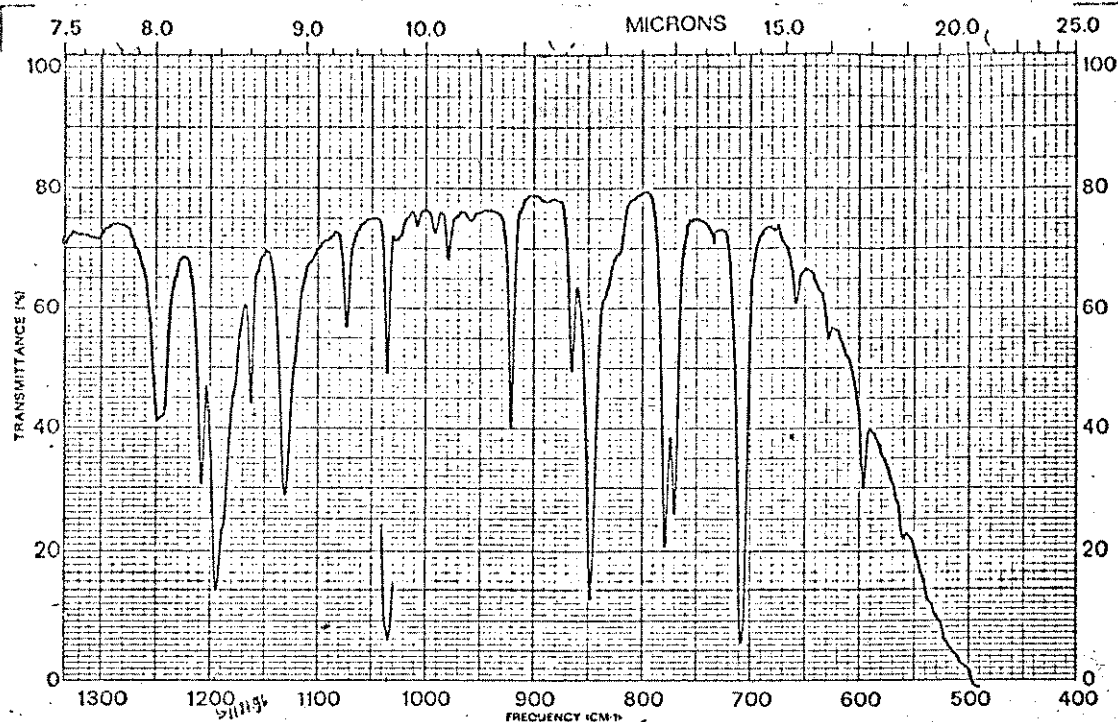
PR 337-1204



SAMPLE <u>2nd₂ 2TEPD</u>	SOLVENT <u>Nujol</u>	SCAN SPEED <u>SLOW</u>	OPERATOR <u>Quilady</u>
ORIGIN _____	CONC. _____	SLIT <u>N</u>	DATE <u>26/05/77</u>
	CELL PATH <u>KBr</u>	REMARKS _____	
	REFERENCE _____		

CONTROLES SAATCHI & SAATCHI S.A. SÃO PAULO - INDÚSTRIA BRASILEIRA

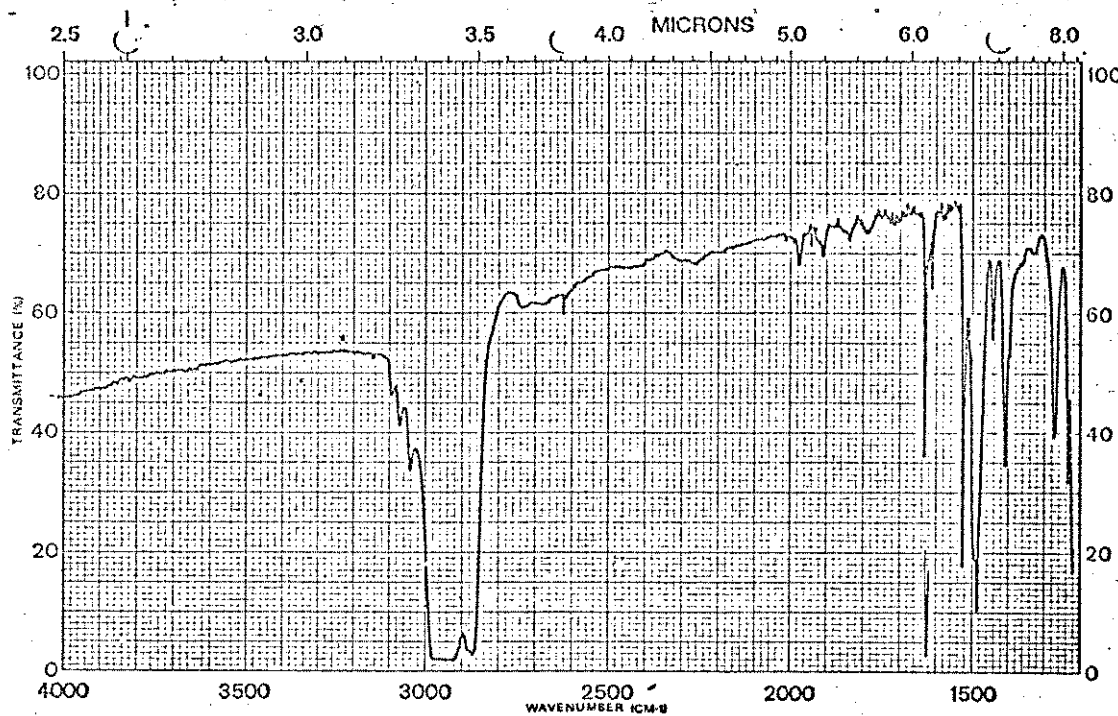
PR 337E-1203



SAMPLE <u>TBP</u>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED <u>Slow</u>	OPERATOR <u>Jensen</u>
ORIGIN _____	CONC. _____	SLIT <u>N</u>	DATE <u>17/2/11</u>
SOLVENT <u>Myzel</u>	CELL PATH <u>N=cl</u>	REMARKS _____	
REFERENCE _____			

CONTRÔLES BRANCOES DO SIA INDUSTRIA BRASILEIRA

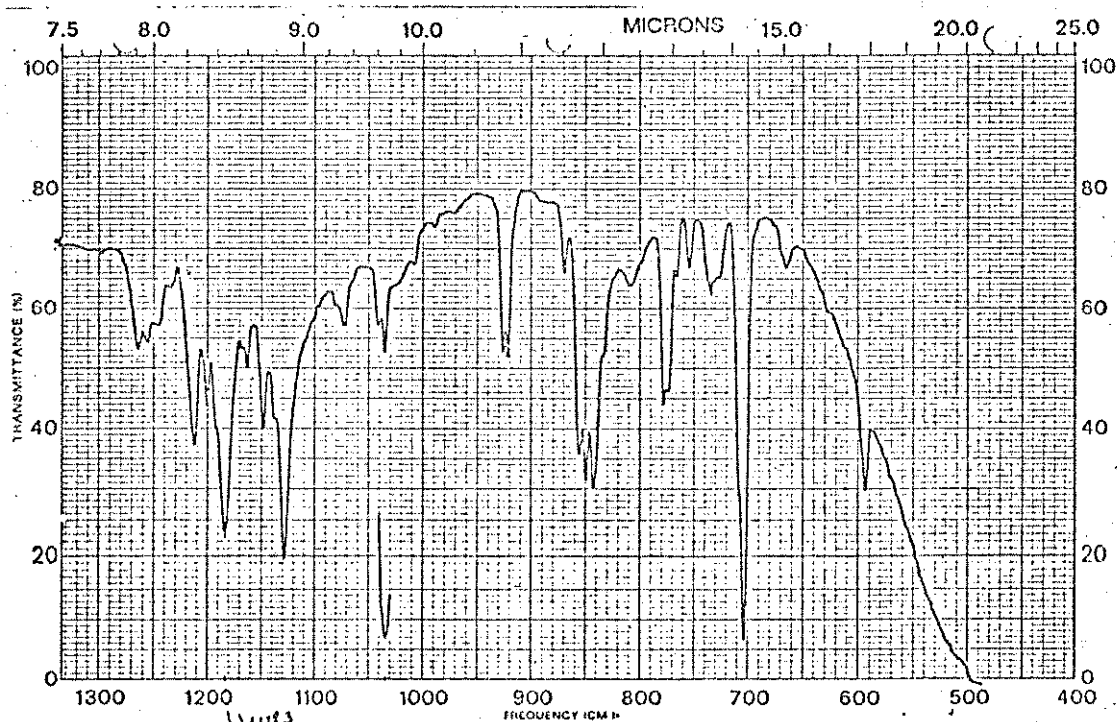
PR 337-1204



SAMPLE <u>TBP</u>	SOLVENT <u>Myzel</u>	SCAN SPEED <u>Slow</u>	OPERATOR <u>Jensen</u>
ORIGIN _____	CONC. _____	SLIT <u>N</u>	DATE <u>17/2/11</u>
REFERENCE _____	CELL PATH <u>N=cl</u>	REMARKS _____	

CONTRÔLES BRANCOES DO SIA INDUSTRIA BRASILEIRA

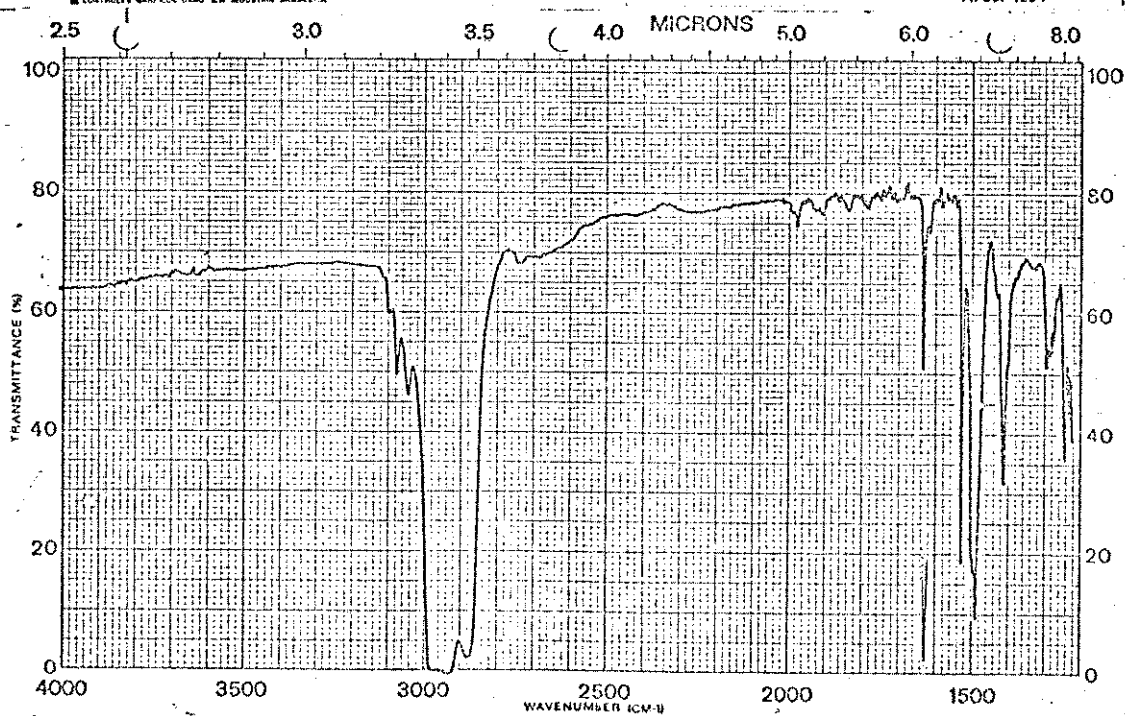
PR 337E-1204



SAMPLE <u>Encl 2TBP0</u>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED <u>slow</u>	OPERATOR <u>James</u>
ORIGIN _____	CONC. _____	SPLIT <u>N</u>	DATE <u>11/2/77</u>
SOLVENT <u>Ampl</u>	CELL PATH <u>NAL</u>	REMARKS _____	
REFERENCE _____			

CONTROLS GRAPHICS DEPT. 8-A. INSTRUMENTS BRANCH

PA 337-1204



SAMPLE <u>2ncl 2TBP0</u>	SOLVENT <u>Ampl</u>	SCAN SPEED <u>slow</u>	OPERATOR <u>James</u>
ORIGIN _____	CONC. _____	SPLIT <u>N</u>	DATE <u>11/2/77</u>
	CELL PATH <u>NAL</u>	REMARKS _____	
	REFERENCE _____		

© EASTMAN KODAK CO. MODEL F-65 8-A. 870 PM-0. INSTRUMENTS BRANCH

PH337E-1203

buição dos valores foi feita conforme o método de Cotton e colaboradores (5).

Para o TBPO, tendo em vista as várias bandas existentes na região de 1200 a 1000cm^{-1} , considerou-se a banda mais forte, aquela de 1188cm^{-1} , como sendo a $\nu(\text{PO})$, embora ela seja muito fraca nos complexos.

A tabela 5 apresenta os resultados obtidos, sendo que para o TEPO foi tomado o valor da literatura. Os valores obtidos levam a conclusão de que realmente houve uma complexação entre os fosfinóxidos e os cloretos aqui estudados, e que o centro de coordenação está no átomo de oxigênio, pois em todos os casos $\nu(\text{P=O})$ é deslocada para frequências mais baixas.

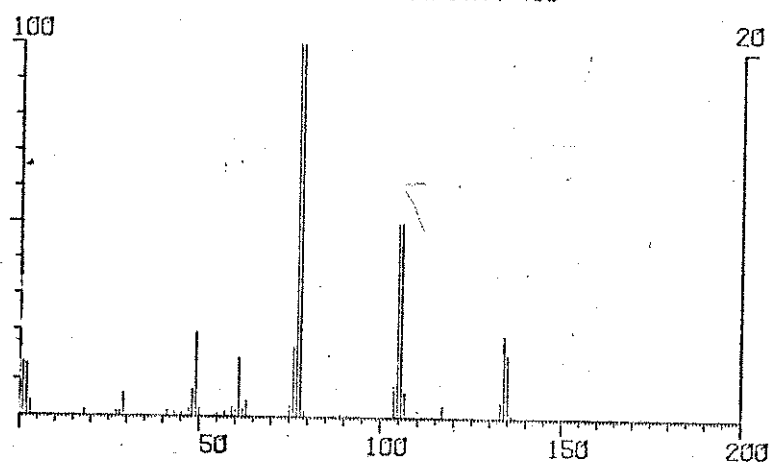
Tabela 5 - Frequências de Estiramento da Ligação (P-O)

COMPOSTO	ν/cm^{-1} OBSERVADO	ν/cm^{-1} LITERATURA	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	REFERÊNCIA
TBPO	1188	1188		(24)
TEPO		1165		(34)
$\text{Zn}(\text{TBPO})_2\text{Cl}_2$	1178,3		9,7	
$\text{Zn}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2$	1111,6		54,4	
$\text{Cd}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2$	1113,5		52,5	
$\text{Hg}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2$	1148,7		17,3	
$\text{Hg}(\text{TEPO})\text{Cl}_2$	1095		71	

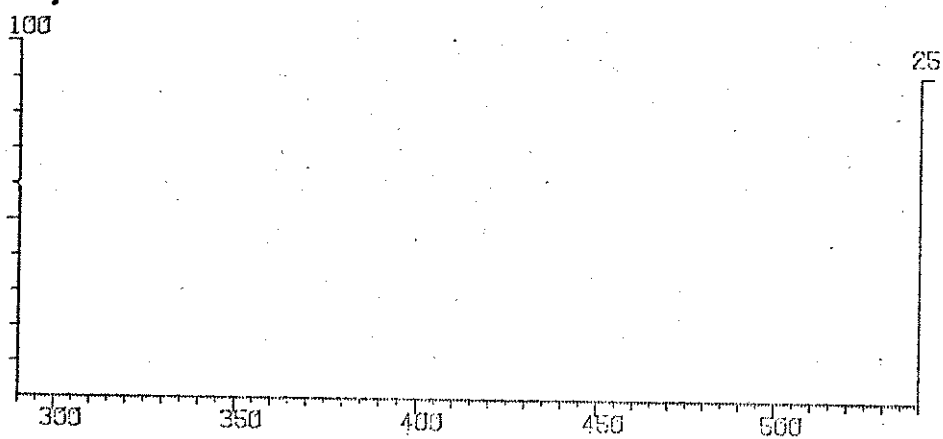
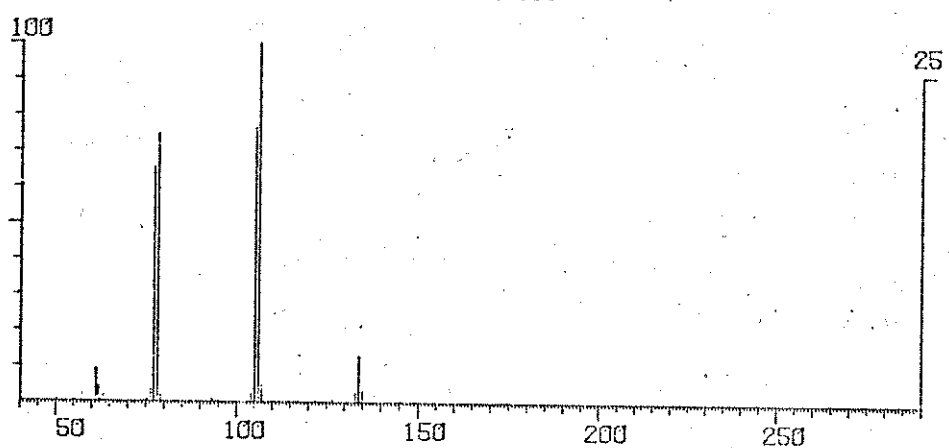
5.5 Espectrometria de Massa, Adutos e Ligantes

Os espectros de massa dos ligantes e dos adutos, foram obtidos em um espectôgrafo Finnigan 1015 S/L. Nos espectros dos ligantes aparecem seus picos moleculares, bem como outros picos,

160507/TRIETILFOSFINOXIDO-(TEPO)
* 2 TEMPERATURA DA AMOSTRA=400C

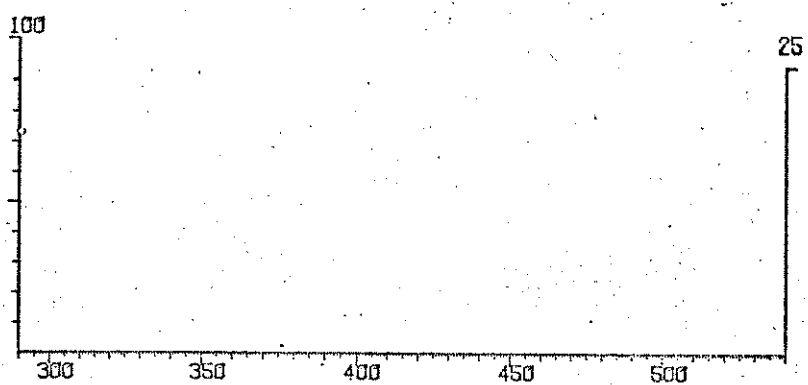
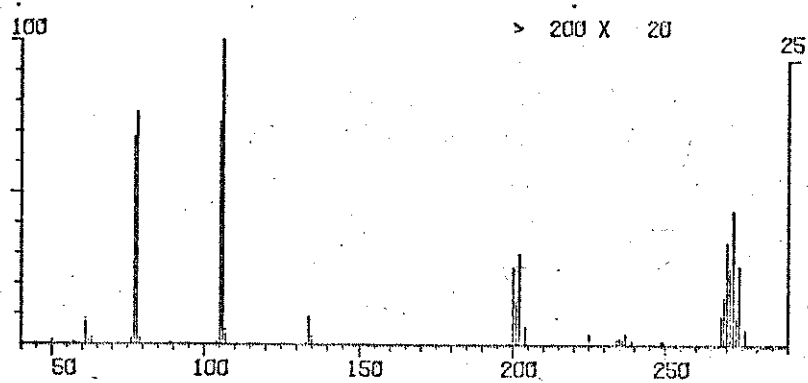


150503/CD-CL2-2(ET)3PO
* 6 TEMPERATURA DA AMOSTRA=800C



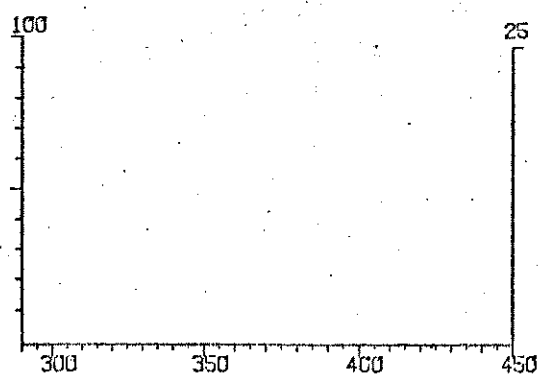
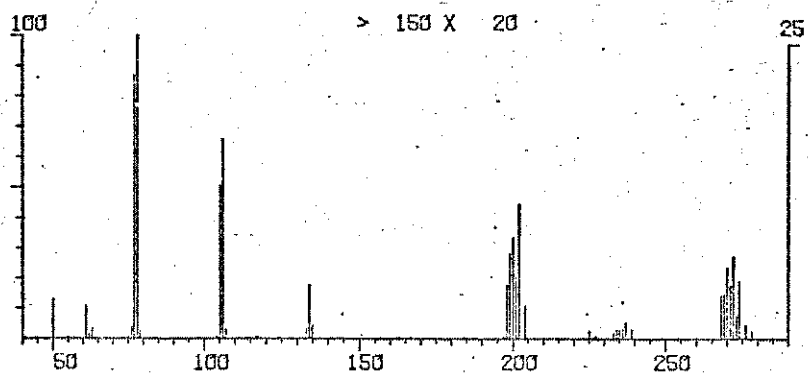
090503/HGCL2-2TEPO

6 TEMPERATURA DA AMOSTRA=400C



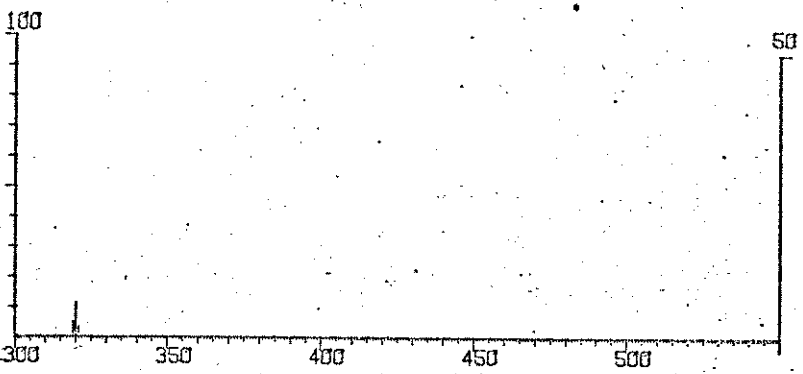
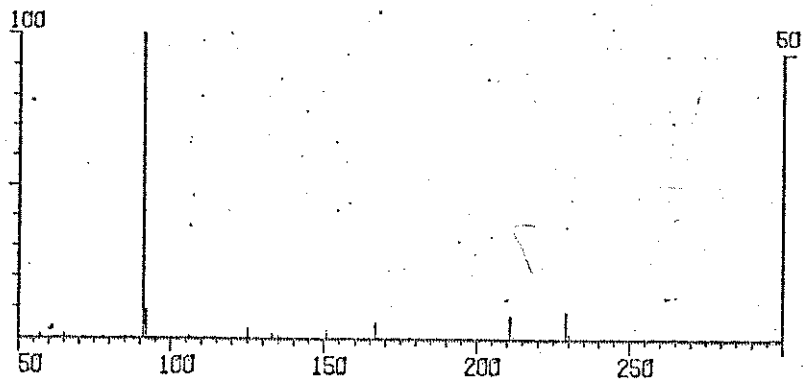
090502/HGCL2-TEPO

TEMPERATURA DA AMOSTRA=800C



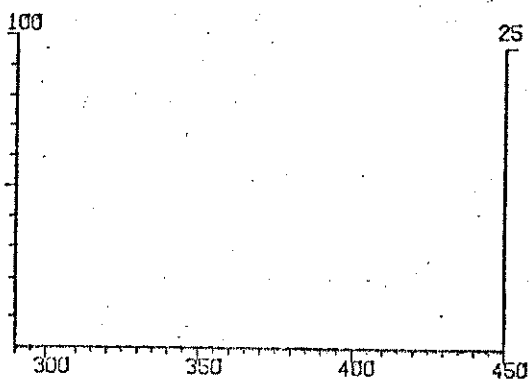
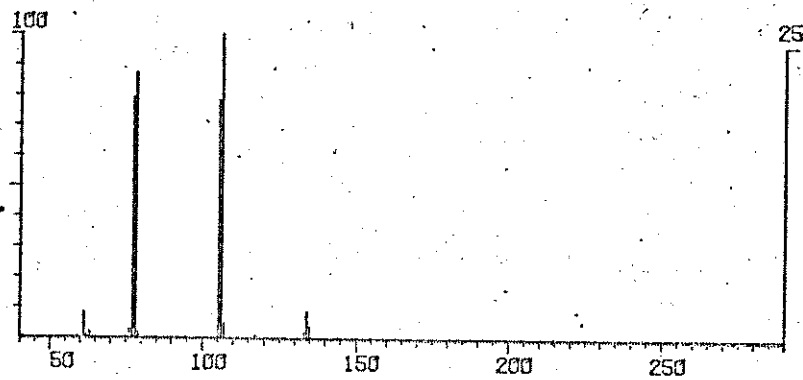
090505/ZNCL2-2TBPO

* 7 TEMPERATURA DA AMOSTRA=160C



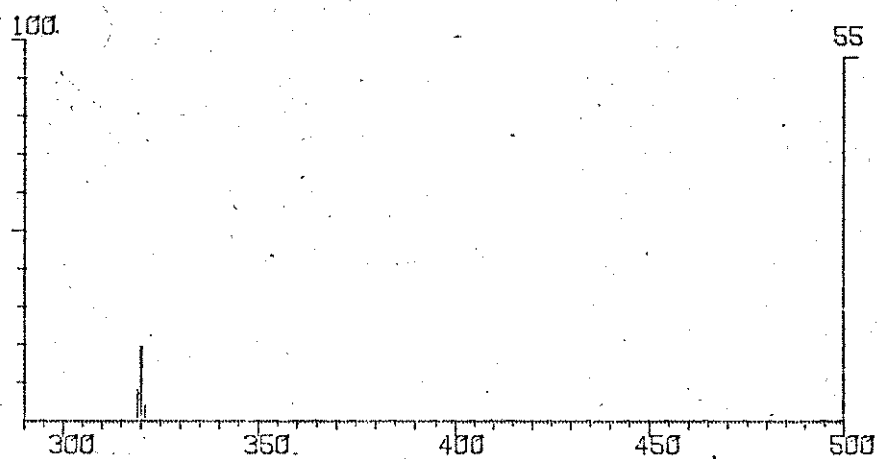
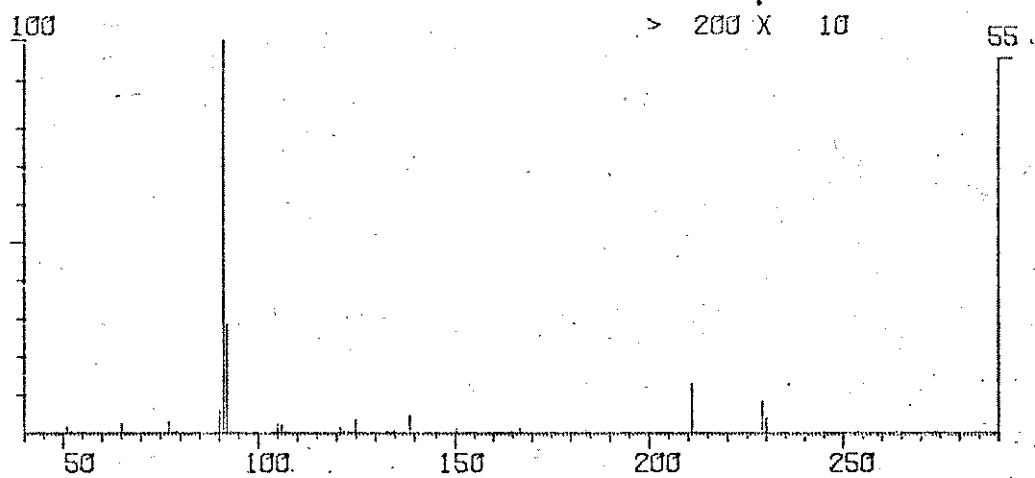
090504/ZNCL2-2TEPO

* 1 TEMPERATURA DA AMOSTRA=90C



101103/TBPO

5 TEMPERATURA DA AMOSTRA=160C



correspondentes à fragmentação de suas referidas moléculas. Para os adutos, os espectros não apresentam seus picos moleculares, o que vem a revelar também a não existência dos mesmos na fase gasosa.

Os adutos de zinco e cádmio do TEPO, apresentam espectros idênticos ao do ligante livre. Já os espectros dos adutos de Mercúrio do TEPO, apresentam picos que caracterizam as fragmentações do ligante e do HgCl_2 independentemente.

O aduto de Zn $(\text{TBPO})_2\text{Cl}_2$ também apresenta espectro idêntico ao do TBPO. Os resultados obtidos são listados a seguir, indicando-se a temperatura que a substância foi analisada, e cada valor de (m/e) observado, foi atribuído o fragmento correspondente.

TEPO (40°C): 29 (C_2H_5); 49 (H_2PO); 61 | (C_2H_5)PH|; 77 | (C_2H_5)HPO|;
78 | (C_2H_5) H_2PO |; 105 | (C_2H_5) $_2\text{PO}$ |; 106 | (C_2H_5) $_2$ HPO| ; 134
 | (C_2H_5) $_3\text{PO}$ |

Zn(TEPO) $_2\text{Cl}_2$ (90°C) e Cd(TEPO) $_2\text{Cl}_2$ (80°C): 61 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{PH}$); 77 | (C_2H_5)HPO|;
78 | (C_2H_5) H_2PO |; 105 | (C_2H_5) $_2\text{PO}$ |; 106 | (C_2H_5) $_2$ HPO|;
134 | (C_2H_5) $_3\text{PO}$ |;

Hg(TEPO) Cl_2 (80°C) e Hg(TEPO) $_2\text{Cl}_2$ (40°C): 50 (H_3PO); 61 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{PH}$); 105
 | (C_2H_5) $_2\text{PO}$ |; 106 | (C_2H_5) $_2$ HPO|; 134 | (C_2H_5) $_3\text{PO}$ |; 200,
 201, 202 e 204 (Hg); 233-237 (HgCl); 268-274 (HgCl $_2$).

TBPO e Zn(TBPO) $_2\text{Cl}_2$ (160°C): 91 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$); 211 | ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$) $_2\text{P}$ |; 229
 | ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) $_2\text{PO}$ |; 320 | ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) $_3\text{PO}$ |.

6. Determinações Calorimétricas

6.1 Entalpias de Fusão do TBPO e do TEPO

As medidas de entalpias de fusão e capacidades caloríficas do TBPO e do TEPO necessárias para os cálculos das entalpias pa

drão de sublimação dos mesmos, foram obtidas em um calorímetro ex-
ploratório diferencial Perkin-Elmer, modelo DSC-1, cujo o princí-
pio de funcionamento (35) é mostrado no diagrama da figura (1).

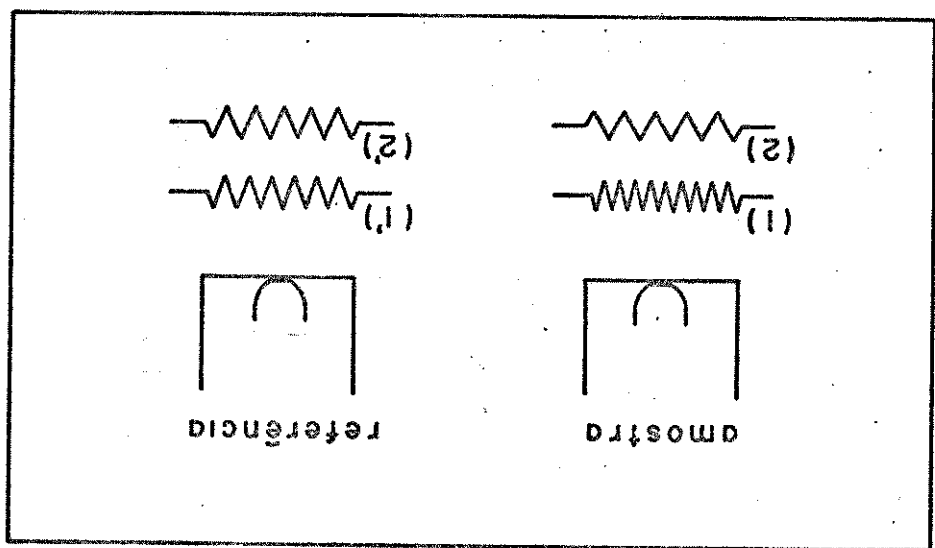
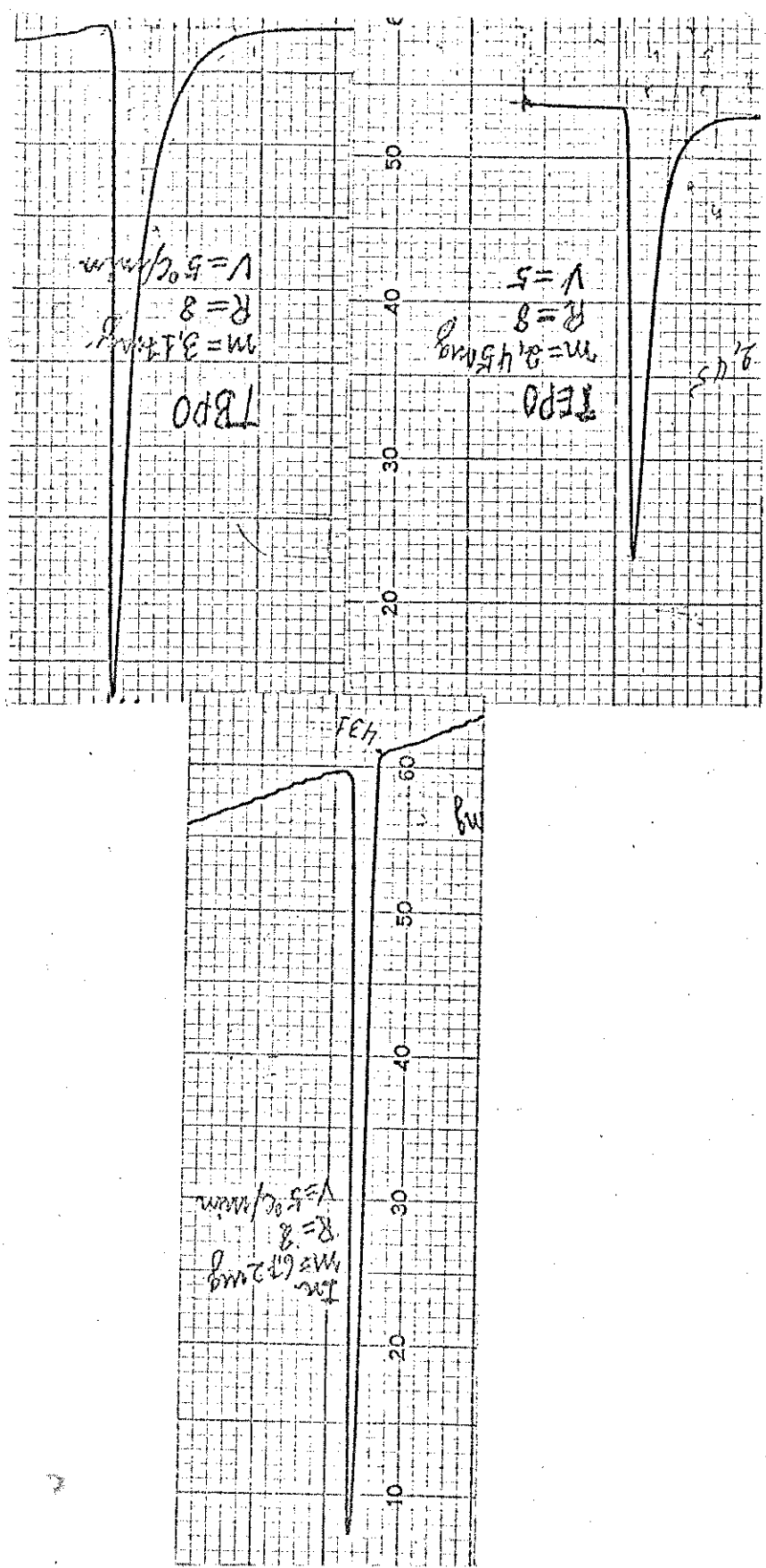


Fig. 1

A amostra e a referência são colocadas em pequenas pane-
las de alumínio, no forno do aparelho, com fluxo de nitrogênio, e
são igualmente aquecidas pelas resistências 2 e 2', obedecendo a
um programa linear. Toda qualquer transformação sofrida pela amo-
stra que envolva absorção ou desprendimento de energia, implicará
numa diferença de temperatura entre esta e a referência, que é en-
tão detectada pelas resistências sensoras 1 e 1'. Tal diferença é
então compensada, com uma maior potência elétrica fornecida à resis-
tência de aquecimento, e portanto maior potência térmica, para que
a diferença de temperatura seja novamente nula. O aparelho regis-
tra a curva correspondente à derivada da potência elétrica foneci-
da.

O índio metálico, cuja entalpia de fusão já é conhecida
(36) foi a substância padrão usada como referência. A figura 2
mostra as curvas do processo de fusão dos ligantes e do índio metá-
lico.

Fig. 2



A figura 3 mostra alguns termogramas obtidos, e os deslocamentos (D) para safira e TBPO foram determinados selecionando-se uma temperatura média em cada intervalo de aquecimento. Para tan-

Glinings e Furukawa (36).

onde: m = massa
D = deslocamento da linha base
Cp(safira) = capacidade calorífica da safira, obtida por

$$Cp(TBPO) = \frac{m_{safira}}{m_{amostra}} \times \frac{D_{safira}}{D_{amostra}} \times Cp(safira) : eq. 2$$

Os calores específicos para TBPO sólido e líquido, foram determinados com relação a capacidade calorífica da safira, utilizã da como padrão (35) e calculados como na equação 2

6.2 Capacidade Calorífica

COMPOSTO	ENTALPIA DE FUSÃO/ $kJ \cdot mol^{-1}$	TEMPERATURA/ K
TBPO	34,20	491
TEPO	11,88	325

Tabela 6 - Entalpias de Fusão dos Ligantes na Temperatura de Fusão

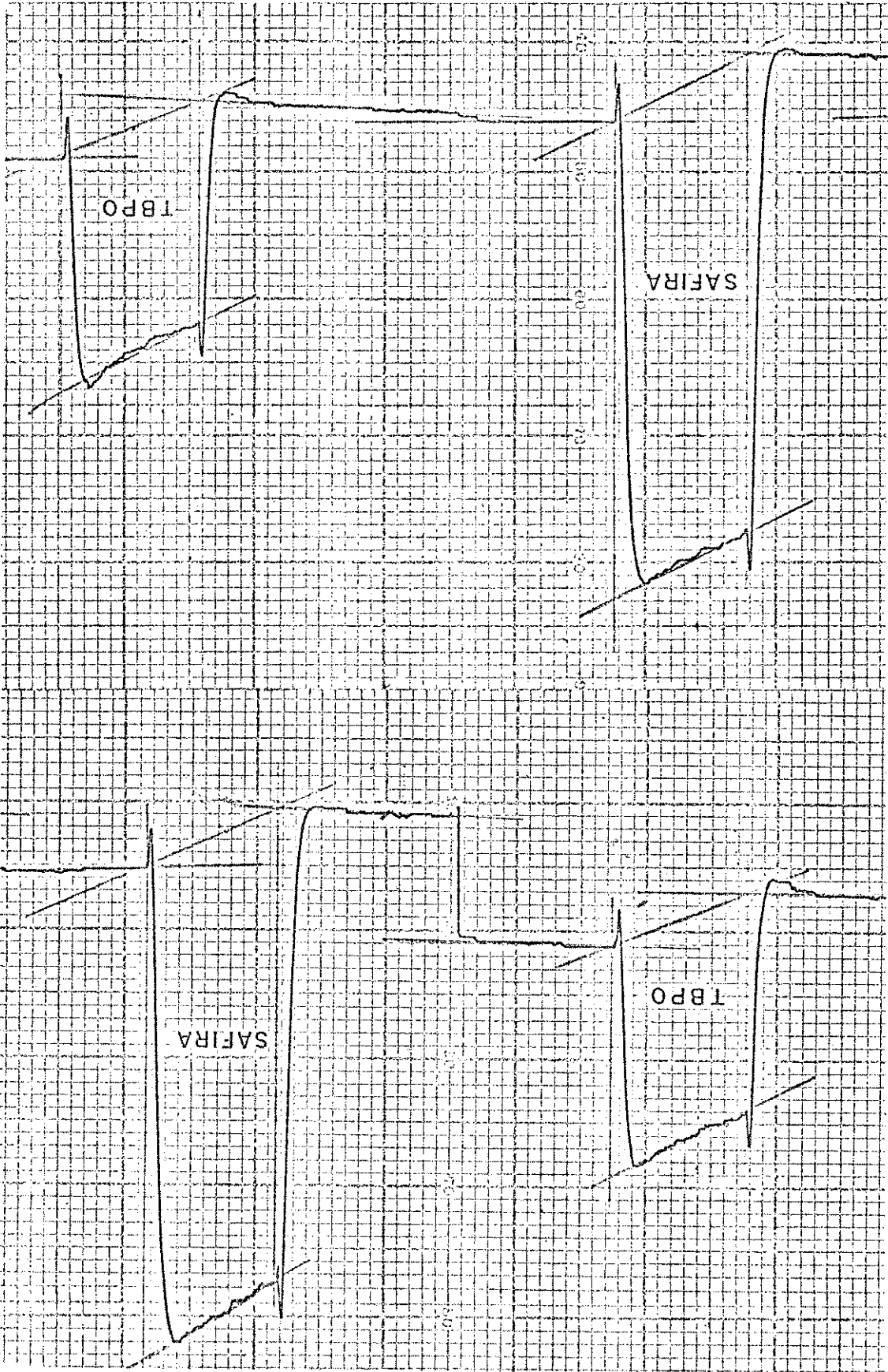
Os valores obtidos estão na tabela 6.

onde: m = massa
A = área sob o pico

$$\Delta^1_S H (amostra, T_f) = \Delta^1_S H (Indlo) \times \frac{m_{Indlo}}{m_{amostra}} \times \frac{A_{Indlo}}{A_{amostra}} : eq. 1$$

A entalpia de fusão é diretamente proporcional a área do pico e é dada pela expressão:

Fig. 3



to, extrapolou-se as linhas de base nos termogramas e para cada um obteve-se dois deslocamentos, e a média dos mesmos foi o valor (D) usado.

Tabela 7 - Capacidades caloríficas do TBPO

	ESTADO FÍSICO	C_p (médio $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$)	INTERVALO DE TEMPERATURA
TBPO	SÓLIDO	0,927	370-380
TBPO	LÍQUIDO	0,981	500-510

Não foi feita a determinação da capacidade calorífica do TEPO devido ao fato de sua temperatura de fusão (325K) ser próxima de 298K. Além do mais, as dificuldades técnicas devido a esta proximidade, resultariam em erros muito grandes.

6.3 Descrição do Sistema Calorimétrico de Precisão

LKB- 8700-1

As medidas dos efeitos térmicos de dissolução necessários para avaliação dos parâmetros termoquímicos dos adutos, foram realizadas, no sistema calorimétrico de precisão LKB-8700-1. A figura 4, em forma de diagrama de blocos, mostra o esquema de funcionamento desse sistema.

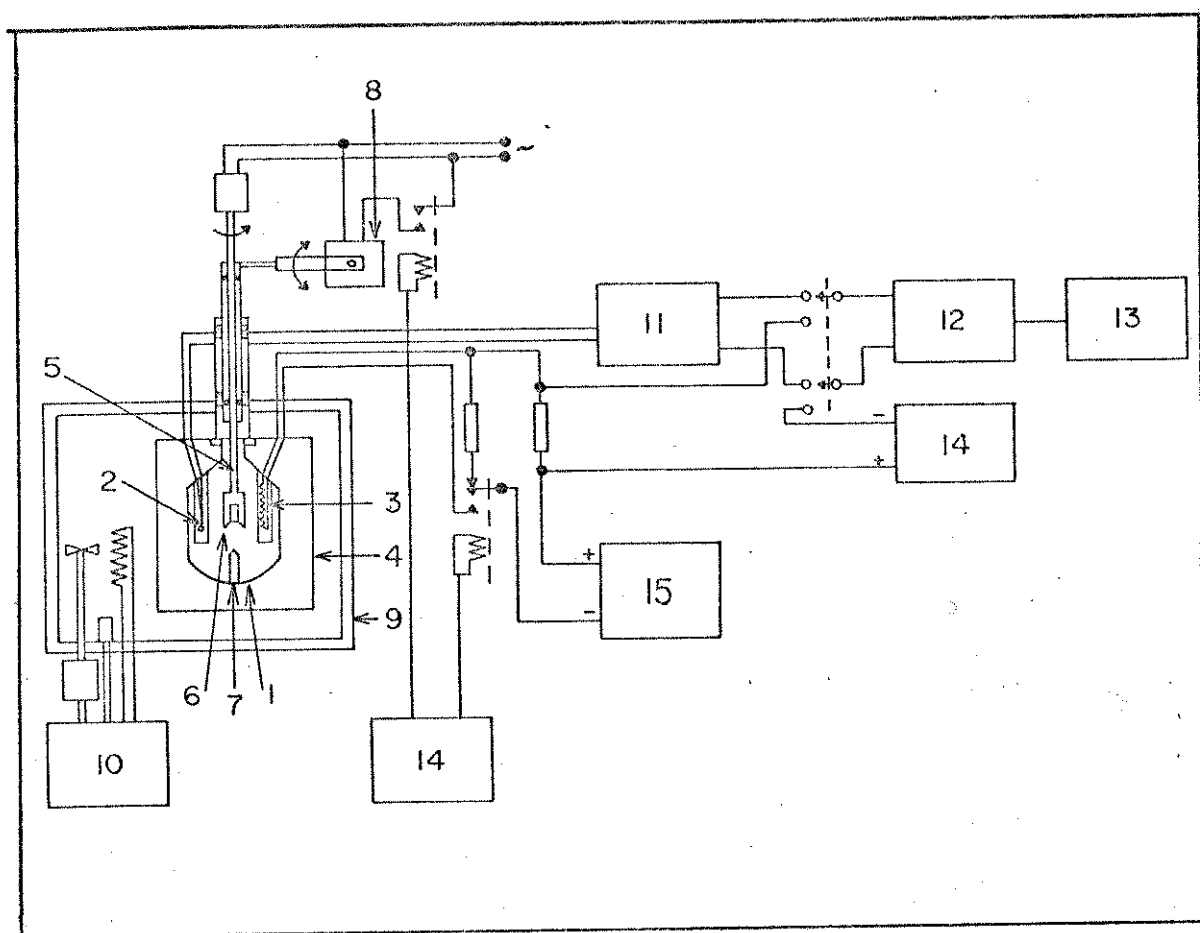


Fig. 4

O vaso calorímetro 1 (vidro de borossilicato), com capacidade 100ml, que contém um termistor 2 e uma resistência de aquecimento de 50 3, está adaptado ao tampo de um cilindro de bronze cromado 4.

No interior do vaso calorímetro, gira o agitador de ouro 5, cujas hélices 6 possibilitam o encaixe de uma ampola de vidro cilíndrica contendo a substância a ser dissolvida. A dissolução só é realizada, quando o sistema estiver em perfeito equilíbrio térmico. Mas tão logo verificada esta condição, a ampola poderá ser quebrada, pressionando-a contra um dedo de safira 7, ligado ao fundo do vaso. Esta quebra é feita usando o dispositivo 8 para baixar o agitador.

O cilindro de bronze cromado 4 é mergulhado no termosta10

to 9 com água, cuja temperatura pode ser mantida constante a $0,001^{\circ}\text{C}$ (37). Esta estabilidade é obtida por um controlador proporcional 10, e também usando um outro termostado externo a 24°C (Heto, mod. Hetotherm), não mostrado no esquema, cuja temperatura é controlada independentemente e pré-termostatizada por um outro termostato com unidade de refrigeração Braun, modelo "Frigomix", a 18°C .

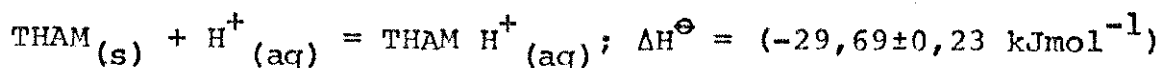
O termistor 2 (≈ 2000 ohms, coeficiente de temperatura de -80 ohms K^{-1} a 298K), é ligado a um dos braços da ponte de Wheatstone 11 (seis décadas, $0,01$ a $611,11$), ligado a um galvanômetro eletrônico 12 (Hewlett-Packard 419A) e cuja saída está acoplada a um registrador 13 (Goerz Electro, mod. servogor S).

O calorímetro é calibrado eletricamente por meio do registrador 3, cronômetro eletrônico 14 e uma fonte de corrente 15 (mais estável do que $1:50.000$, com uma potência de saída que pode ser regulada entre 20 e 500mw) (37). A medida da resistência de 3 é feita pelo potenciômetro 16 (intervalo de $0,99000$ a $1,01199\text{V}$, precisão de $1:50.000$ (37)). (ver também Manual do LKB-8700-1).

A exatidão e reprodutibilidade dessa calibração foi anteriormente testada (38,39) com a medida da entalpia de dissolução do tris(hidroximetil)aminometano "THAM" $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, em solução $0,1$ molar de HCl , como recomenda a "International Union of pure and Applied Chemistry" IUPAC (40).

O "THAM" (Carlo-Erba) foi sublimado a vácuo e sua pureza foi determinada por titulação potenciométrica com HCl , mostrando pureza igual a $99,86\%$ em peso.

Encontrou-se nesta calibração:



que pode ser confrontado com os dados da literatura encontrados na

tabela 8.

Tabela 8 - Entalpia de solução do THAM em 100ml de HCl 0,1M a 298K

AUTOR	$\Delta H/\text{kJ.mol}^{-1}$	REFERÊNCIA
Irving e Wadsö	$-29,723 \pm 0,016$	(41)
Sunner e Wadsö	$-29,752 \pm 0,004$	(42)
Ojelund e Wadsö	$-29,757 \pm 0,008$	(43)
Hill, Ojelund e Wadsö	$-29,744 \pm 0,003$	(44)
Vanderzee e King	$-29,748 \pm 0,016$	(45)
Curnutt	$-29,773 \pm 0,016$	(46)
Gunn*	$-29,736 \pm 0,003$	(47)
Valor Médio	$-29,748$	
Resultado obtido neste laboratório	$-29,69 \pm 0,23$	(48)

* Valor recomendado pela (IUPAC)

6.4 Medidas das Entalpias de Dissolução

A determinação calorimétrica da entalpia de dissolução das substâncias, é feita comparando-se os sinais dos efeitos térmicos de dissolução com aqueles de calibração elétrica no registrador. E para o cálculo dos efeitos térmicos de dissolução, foi utilizado o método de Dickson^(49,50). Com respeito a calibração elétrica, considerando que a variação da capacidade calorífica do sistema (ΔC_p) ser praticamente desprezível, poderá ser efetuada antes ou depois de cada processo de dissolução. Consideremos por exemplo, o entalpograma do processo de dissolução do $\text{Zn}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2$ em 1-4 dioxano e com a respectiva calibração elétrica. Ver figura 5.

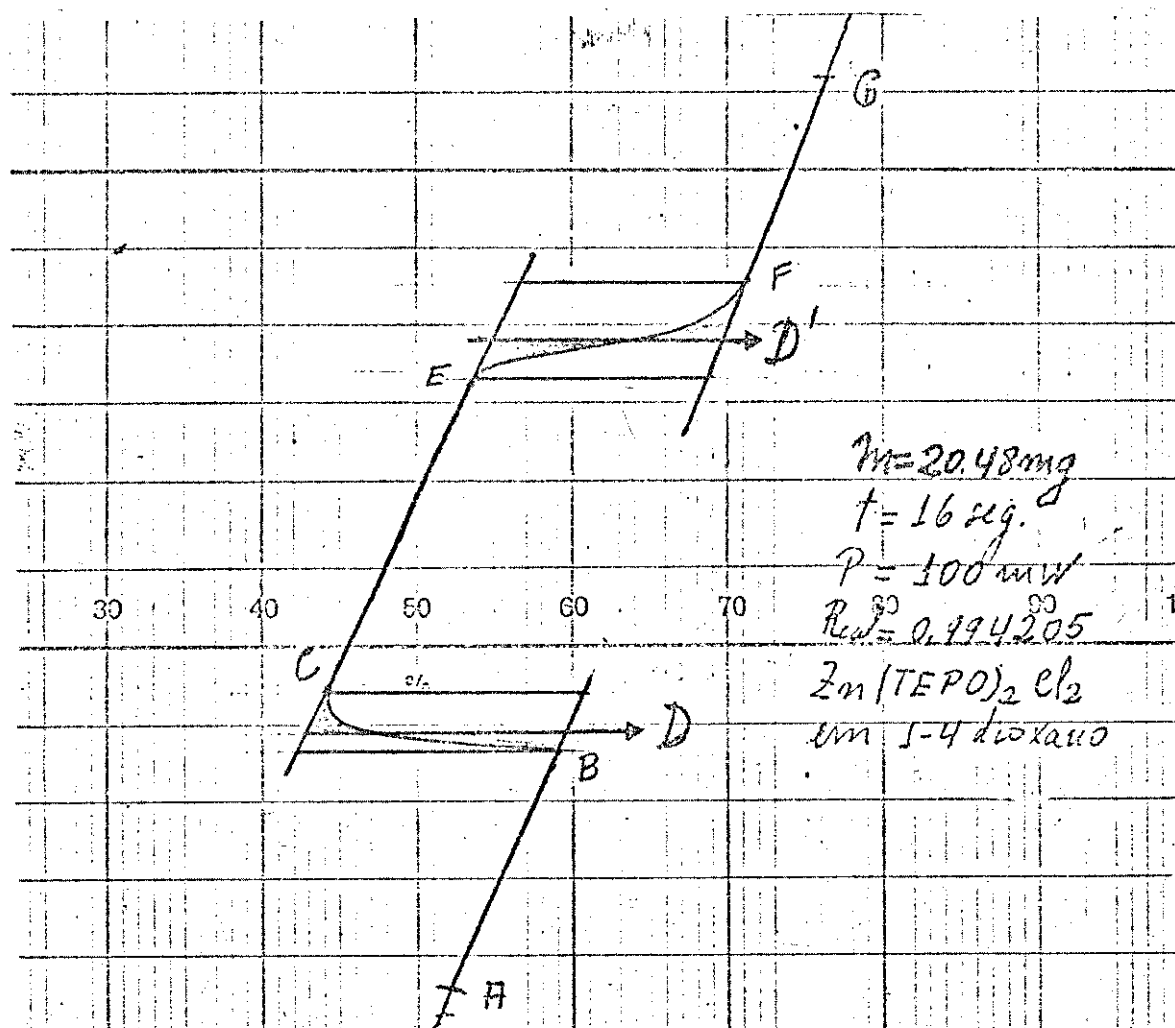


Fig. 5

Analisando a figura(5) temos:

- A-B - linha de base antes da dissolução da substância (Precede a quebra da ampola).
- B-C - Efeito térmico oriundo da dissolução da substância (após a quebra da ampola).
- C-E - Linha de base entre o processo de dissolução e o de calibração elétrica.
- E-F - Efeito térmico devido a calibração elétrica.
- F-G - Linha de base após o efeito da calibração elétrica.

Os deslocamentos D e D' são proporcionais às variações de temperatura dos efeitos térmicos, são tomados quando as duas áreas (do lado direito e esquerdo dos segmentos D e D') são iguais.

Na calibração elétrica, se faz passar uma corrente i , em um intervalo tempo t , na resistência R de calibração, e o efeito Joule dissipado na mesma, que corresponde a variação de entalpia no calorímetro, é dado por:

$$Q(\text{calibração}) = Ri^2t \quad \text{eq. 3}$$

Esse efeito Joule é o que provoca o deslocamento D' no registrador, enquanto que o deslocamento D , que é provocado pela dissolução da substância, corresponde ao efeito térmico da do pela equação:

$$Q(\text{observado}) = \frac{D}{D'} Ri^2t = \frac{D}{D'} Q(\text{calibração}) \quad \text{eq. 4}$$

Assim a escala do registrador fica calibrada diretamente em unidades de entalpia.

Como:

$$Q(\text{obs}) = n\Delta H^\ominus \quad \text{eq. 5}$$

pode-se então calcular $\Delta H^\ominus$

São feitas de cinco a sete determinações para cada substância em estudo, como podemos observar nos dados da tabela 9 para o $\text{Zn (TEPO)}_2\text{Cl}_2$.

Tabela 9 - Efeito térmico do processo: $[\text{Zn}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2]_{(s)} + \text{Solvente} = \text{Solução de Zn}(\text{Cl}_2 + \text{TEPO})$

Aduto, m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
5,70	1,41	0,513
15,94	3,94	1,422
17,30	4,41	1,562
19,52	4,82	1,716
20,48	5,06	1,842
21,17	5,23	1,868

Construindo-se um gráfico do efeito térmico observado contra o número de moles da substância dissolvida, observa-se uma linearidade dos pontos (ver figura 6), de modo que o coeficiente angular desta reta é numericamente igual ao $\Delta H^\ominus$, de acordo com a equação 5.

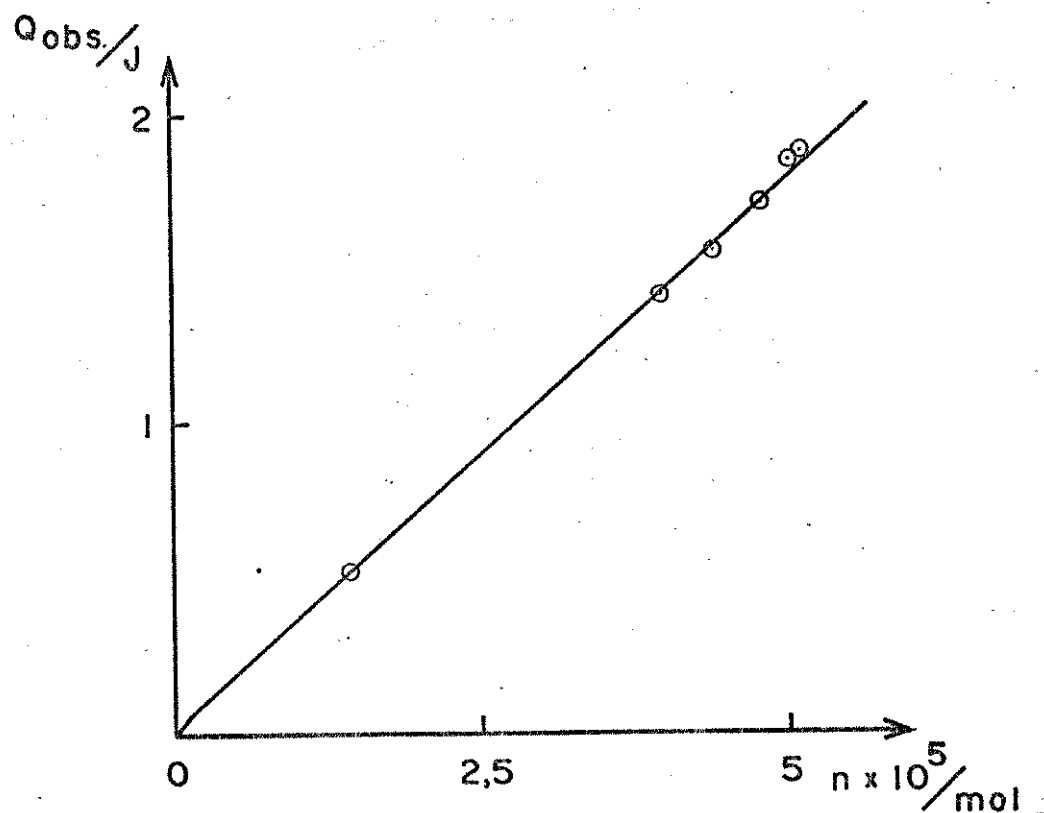


Fig. 6

Neste trabalho, todas as entalpias de dissolução (ΔH°), bem como as estimativas de ~~seus~~ ^{seus} valores padrões, foram calculados pelo método dos mínimos quadrados (51) usando-se uma calculadora programável Hewlett-Packard (mod. 9820A). A seguir, na tabela 10 estão todos os valores das entalpias de dissolução (ΔH°), referentes aos vários processos, cujos dados experimentais constam nas tabelas (A-0) do apêndice.

Tabela 10 - Entalpias de Dissolução das várias espécies, a 298K e 101.325 kPa.

SUBSTÂNCIA	SOLVENTE	$\Delta H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
ZnCl_2	Acetona	-44,67 $\pm$ 0,58
TEPO	Acetona	+34,98 $\pm$ 0,47
TEPO	1-4 dioxano	+15,92 $\pm$ 0,06
TEPO	Metanol	- 2,89 $\pm$ 0,01
TEPO	Etanol	-1,91 $\pm$ 0,06
TEPO**	Solução de ZnCl_2 em acetona	+37,20 $\pm$ 0,57
TEPO**	Solução de ZnCl_2 em 1-4 dioxano	-70,88 $\pm$ 0,66
TEPO**	Solução de CdCl_2 em metanol	-30,60 $\pm$ 0,01
TEPO*	Solução de HgCl_2 em etanol	+ 5,08 $\pm$ 0,03
TEPO**	Solução de HgCl_2 em etanol	+ 4,98 $\pm$ 0,03
$\text{Zn (TEPO)}_2\text{Cl}_2$	Acetona	+63,33 $\pm$ 0,97
$\text{Zn (TEPO)}_2\text{Cl}_2$	1-4 dioxano	+36,03 $\pm$ 0,15
$\text{Cd (TEPO)}_2\text{Cl}_2$	Metanol	- 4,65 $\pm$ 0,01
$\text{Hg (TEPO)}_2\text{Cl}_2$	Etanol	+25,46 $\pm$ 0,07
$\text{Hg (TEPO)}_2\text{Cl}_2$	Etanol	+29,77 $\pm$ 0,08

* Referente a estequiometria 1:1

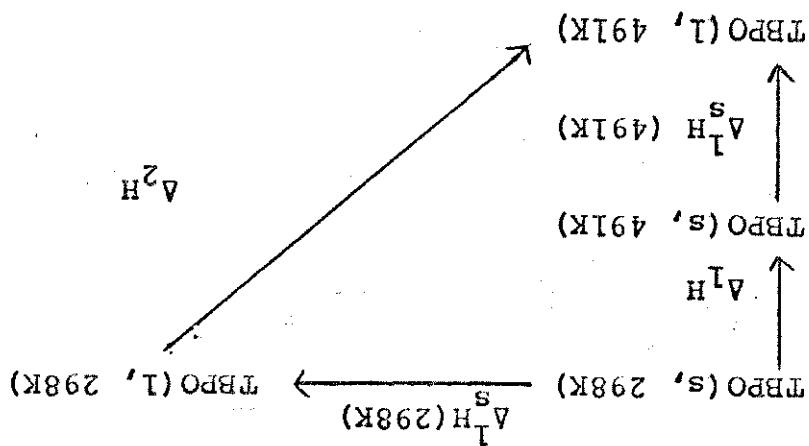
** Referente a estequiometria 1:2

7. Cálculos e Resultados Termodinâmicos Experimentais

Neste trabalho, a anotação empregada, é recomendada pela IUPAC (52,53). Também adotaremos esquemas gráficos para expressar a aplicação do princípio da aditividade (54) aos sistemas estudados, e a esses esquemas chamaremos de "ciclo termodinâmico", ou simplesmente "ciclos".

7.1 Entalpia Padrão de Fusão dos Ligantes $\Delta_{\text{H}}^{\text{L}}_{\text{S}}$

As entalpias de fusão dos ligantes a 298K, $\Delta_{\text{H}}^{\text{L}}_{\text{S}}(298\text{K})$, foram calculadas obedecendo o ciclo termodinâmico como o exemplificado, para o TBPO.



ciclo nº 1

$$\Delta_{\text{H}}^{\text{L}}_{\text{S}}(\text{TBPO}, 298\text{K}) = \Delta_{\text{H}}^{\text{L}} + \Delta_{\text{H}}^{\text{L}}_{\text{S}}(491\text{K}) - \Delta_{\text{H}}^{\text{L}}_{\text{S}}(491\text{K})$$

eq. 6

Sabendo que: $\Delta_{\text{H}}^{\text{L}} = \int_{298}^{491} C_p(\text{TBPO}, s) dt$

$$\Delta_{\text{H}}^{\text{L}} = \int_{298}^{491} C_p(\text{TBPO}, l) dt$$

Para o TBPO, os valores médios de $C_p(s)$ e $C_p(l)$ e a entalpia de fusão na temperatura de fusão, foram obtidos experimentalmente em um calorímetro diferencial exploratório, (vide itens 6.1 e

6.2). Já para o TEPO, tendo em vista sua baixa temperatura de fusão (52,5°C), consideramos os valores médios de Cp(s) e Cp(l) como sendo iguais. Mas a entalpia de fusão na temperatura de fusão, também foi determinada experimentalmente, como descrito no item 6.1. Os resultados obtidos estão na tabela 11.

Tabela 11 - Entalpia de Fusão dos Ligantes a 298K

COMPOSTO	$\Delta_{\text{fus}}^{\text{l}} \text{H} (298\text{K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
TEPO	23,78
TEPO	11,88

7.2 Entalpia Padrão de Vaporização dos Ligantes

As entalpias de vaporização dos ligantes a 298K, $\Delta_{\text{vap}}^{\text{l}} \text{H} (298\text{K})$, foram estimadas por dois métodos diferentes, que se baseiam nas temperaturas de vaporização (ponto de ebulição normal), e nas constantes críticas.

Um dos métodos faz uso das equações de Watson, como descritas por Janz (55). Em tal método, a relação entre a entalpia de vaporização e a temperatura de vaporização é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta_{\text{vap}}^{\text{l}} \text{H} (T_v) = 0,95 R B \left(\frac{T_v - T_v^*}{T_v^*} \right)^2 \quad \text{eq. 7}$$

onde: $\Delta_{\text{vap}}^{\text{l}} \text{H} (T_v)$ = entalpia de vaporização na temperatura de vaporização (T_v)

0,95 = valor médio do fator de compressibilidade

R = constante universal dos gases.

A constante B pode ser calculada a partir do conhecimento da pressão de vapor em duas temperaturas diferentes, pela equa-

ção:

$$B = \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_1 - 43} - \frac{1}{T_2 - 43}} \quad \text{eq. 8}$$

Utilizamos a pressão crítica e a temperatura crítica, para o cálculo de B. Os cálculos da pressão crítica e temperatura respectivamente, foram feitos de acordo com as equações de Meissner e Redding, para líquidos polares, e como descreve Jans⁽⁵⁵⁾ e Gold⁽⁵⁶⁾, as quais oferecem bons resultados.

Sejam:

$$T_c = 1,027T_v + 159 \quad \text{eq. 9}$$

$$T_c = 1,41T_v + 66 - r(0,383T_v - 93) \quad \text{eq. 10}$$

A equação 9 é usada para compostos não aromáticos, e a equação 10, para compostos aromáticos. A constante r é a razão do número de átomos de carbono não cíclicos, pelo número total de átomos de carbono no composto.

$$P_c = \frac{20,8T_c}{V_c - 8} \quad \text{eq. 11}$$

O volume crítico (V_c) requerido na equação precedente, é dado pela relação:

$$V_c = (0,377\bar{p} + 11,0)^{1,25} \text{ cc/moles} \quad \text{eq. 12}$$

onde p, o valor da parâcora, que é uma propriedade aditiva de compostos orgânicos e pode ser calculado com muita exatidão, pelo somatório das contribuições atômicas e estruturais.

Finalmente a entalpia de vaporização a 298K, foi obtida também de acordo com Watson pela seguinte expressão:

$$\frac{\Delta_{1H_2}^g}{\Delta_{1H_1}^g} = \left[\frac{1 - Tr_2}{1 - Tr_1} \right]^{0,38} \quad \text{eq. 13}$$

onde Tr_1 e Tr_2 são as temperaturas reduzidas correspondentes a T_1 e T_2 , respectivamente. Um estudo detalhado feito por Reid e Sherwood⁽⁵⁷⁾ em 33 hidrocarbonetos, mostrou que a correlação de Watson (equação 13), é correta se os valores experimentais de $\Delta_1^g H_1$ a T_1 , forem utilizados para determinar outros valores $\Delta_1^g H_2$ a T_2 . Assim, o erro médio encontrado foi de aproximadamente 1,2%.

O outro método utilizado para calcular a entalpia de vaporização, faz uso das equações de Riedel-Planck-Miller, descritas por Reid e Sherwood⁽⁵⁷⁾. A equação recomendada por Riedel-Planck-Miller é:

$$\Delta_1^g H(T_v) = 2,303GRT_c \Delta Z_v [1 + T_{vr}^2 + K'(1+2T_{vr})] \quad \text{eq. 14}$$

onde:

$$G = 0,2471 + 0,1965a \quad \text{eq. 15}$$

$$\Delta Z_v = 1 - 0,97/P_c T_{vr} \quad \text{eq. 16}$$

$$K' = |a/2,303G - (1+T_{vr})| \quad \text{eq. 17}$$

$$a = (T_{vr} \ln P_c)/(1 - T_{vr}) \quad \text{eq. 18}$$

T_c = Temperatura crítica

T_{vr} = Temperatura reduzida na temperatura de vaporização.

Mas a entalpia de vaporização a 298K, foi obtida substituindo na equação 13 de Watson, o valor de $\Delta_1^g H(T_v)$ encontrado na equação 14 de Riedel-Planck-Miller. De acordo com Reid e Sherwood⁽⁵⁷⁾, a equação de Riedel-Planck-Miller é bastante precisa, com uma percentagem de erro no intervalo de 1 a 3%. Uma comparação entre os valores experimentais e os valores calculados pela equação 14 para 67 compostos, ofereceu um erro médio de 1,7%. A tabela 12 apresenta os dados para o cálculo das entalpias de vaporização dos ligantes (TBPO e TEPO), bem como os valores das mesmas, calculados pelos métodos de Watson e Riedel-Planck-Miller.

Tabela 12 - Dados para o cálculo das Entalpias de Vaporização e valores das Entalpias de Vaporização.

GRANDEZAS	TBPO	TEPO
R(const.Universal dos G)	$8,31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$8,31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Tv	716K	516K
P ₁	1 atm	1 atm
P ₂ = Pc	25,84 atm	30,17 atm
T ₁ = Tv	716K	516K
T ₂ = Tc	1049,64K	688,93K
r	0,14	-
$\bar{p}$	557,5	343
Vc	852,96 cc/mol	482,91 cc/mol
B	6602,99	6019,30
Tr ₁	0,682	0,749
Tr ₂	0,284	0,423
$\Delta_1^g \text{H(Tv) Eq.de Watson}$	$59,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$56,57 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$\Delta_1^g \text{H(298K) Eq.de Watson}$	$80,35 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$77,62 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Tvr = Tv/Tc	0,682	0,749
Q	6,97	10,16
G	1,62	2,24
K'	0,19	0,22
ΔZ_v	0,95	0,96
$\Delta_1^g \text{H(Tv)Eq.Riedel-P-Miller}$	$58,82 \text{ J.mol}^{-1}$	$59,59 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$*\Delta_1^g \text{H(298) Eq.Riedel-P-Miller}$	$80,07 \text{ J.mol}^{-1}$	$81,77 \text{ kJ.mol}^{-1}$

*Valor usado

As entalpias de vaporização a 298K calculadas pelos dois métodos (eq. 7 de Watson e eq. 14 de Riedel-Planck-Miller), apre-

sentam uma diferença de 0,35% para TBPO e 5% para o TEPO. Adotaremos para cálculos posteriores os valores obtidos pela equação 14 de Riedel-Planck-Miller, tendo em vista que a mesma é menos sensível as variações das constantes críticas.

7.3 Entalpia Padrão de Sublimação dos Ligantes ($\Delta_s^g H^\ominus$)

As entalpias padrão de sublimação do TBPO e TEPO, foram calculadas a partir das entalpias de fusão e vaporização a 298K, tabelas 11 e 12, respectivamente e de acordo com a equação 19.

$$\Delta_s^g H^\ominus(\text{ligante}, s, g, P^\ominus, T^\ominus) = \Delta_s^l H^\ominus(\text{ligante}, s, l, P^\ominus, T^\ominus) + \Delta_l^g H^\ominus(\text{ligante}, l, g, P^\ominus, T^\ominus)$$

eq. 19

portanto:

$$\Delta_s^g H^\ominus(\text{TBPO}, s, g, P^\ominus, T^\ominus) = 104,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

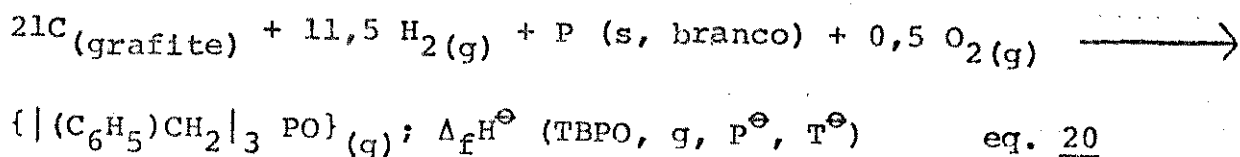
e

$$\Delta_s^g H^\ominus(\text{TEPO}, s, g, P^\ominus, T^\ominus) = 94,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

7.4 Entalpia Padrão de Formação dos Ligantes na Fase Gasosa ($\Delta_f H^\ominus(g)$)

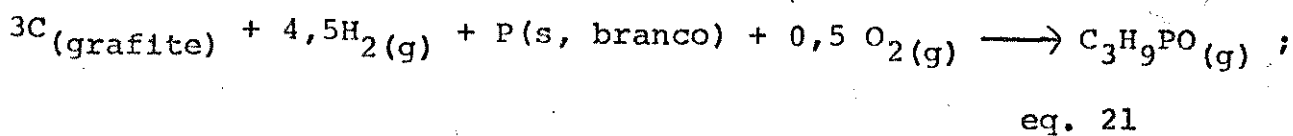
Neste item são mostrados os ciclos termoquímicos utilizados na determinação das entalpias padrão de formação do TBPO e TEPO na fase gasosa. E como é definida, a entalpia padrão de formação de uma espécie $X(s, l \text{ ou } g)$, significa a variação de entalpia devida a reação de formação de X , a partir de seus elementos, em sua forma alotrópica mais estável à pressão $P^\ominus = 101,325 \text{ kPa}$ e à temperatura termodinâmica $T^\ominus = 298,15 \text{ K}$ (58).

Considerando o TBPO, a equação termoquímica que define a entalpia padrão de formação é:

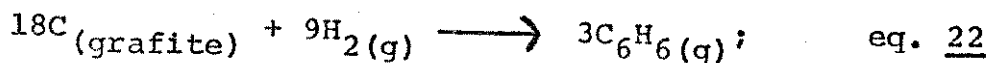


Com o conhecimento da entalpia padrão de formação do Trimetil fosfinóxido (59,60), $\Delta_f H^\ominus (\text{TMPO}, \text{g}, \text{P}^\ominus, \text{T}^\ominus) = -427,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (equação 21), montou-se o ciclo termoquímico número 2 que permitiu calcular $\Delta_f H^\ominus (\text{TBPO}, \text{g}, \text{P}^\ominus, \text{T}^\ominus)$. Os valores de ΔH citados são da referência 59.

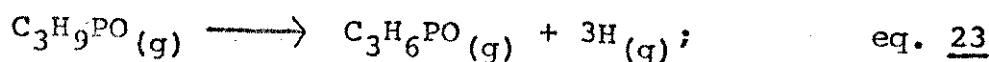
Ciclo nº 2



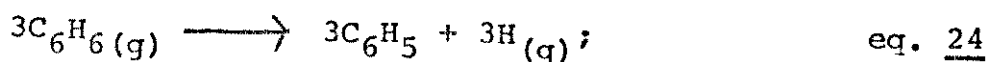
$$\Delta_f H^\ominus (\text{TMPO}, \text{g}, \text{P}^\ominus, \text{T}^\ominus) = -427,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_2 H = \Delta_f H^\ominus (\text{Benzeno}, \text{g}, \text{P}^\ominus, \text{T}^\ominus) = 81,84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_3 H = \Delta H_A^\ominus |(\text{C-H})_p| = +410,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

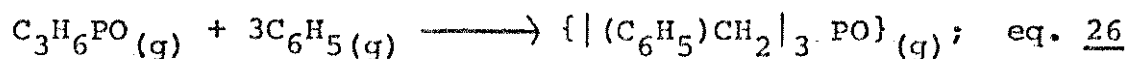


$$\Delta_4 H = \Delta H_A^\ominus |(\text{C}_b^*-\text{H})| = +420,62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

* Cb = Carbono benzenico



$$\Delta_5 H = \Delta_f H^\ominus (\text{H}_2, \text{g}, \text{P}^\ominus, \text{T}^\ominus) = -435,97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



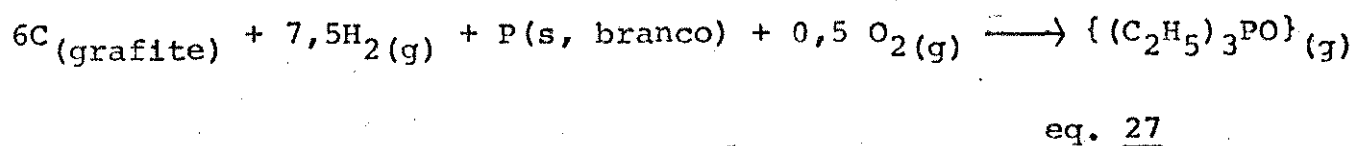
$$\Delta_6\text{H} = -\Delta\text{H}^\ominus (\text{C}_\text{b}-\text{C}) = -372,00 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Aplicando-se a lei de Hess ao ciclo termoquímico nº 2 ,
obtem-se:

$$\Delta_f\text{H}^\ominus(\text{TBPO}, \text{g}, \text{P}^\ominus, \text{T}^\ominus) = \Delta_1\text{H} + 3\Delta_2\text{H} + 3\Delta_3\text{H} + 3\Delta_4\text{H} + 3\Delta_5\text{H} + 3\Delta_6\text{H}$$

$$\Delta_f\text{H}^\ominus(\text{TBPO}, \text{g}, \text{P}^\ominus, \text{T}^\ominus) = -111,67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

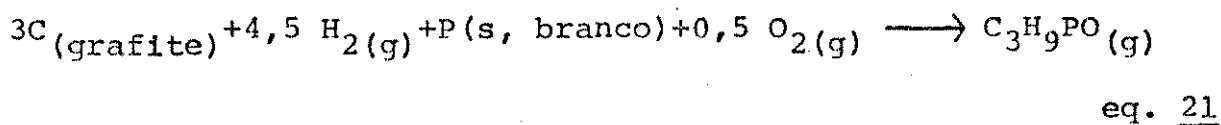
Para o TEPO, a equação termoquímica que define a entalpia padrão de formação é:



$$\Delta_f\text{H}^\ominus(\text{TEPO}, \text{g}, \text{P}^\ominus, \text{T}^\ominus)$$

Aplicando-se também a lei de Hess ao ciclo termoquímico nº 3 obtem-se o $\Delta_f\text{H}^\ominus(\text{TEPO}, \text{g}, \text{P}^\ominus, \text{T}^\ominus)$. Os dados utilizados são da referência(59)

Ciclo nº 3



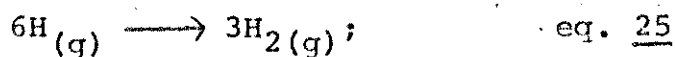
$$\Delta_1\text{H} = \Delta_f\text{H}^\ominus(\text{TMPO}, \text{g}, \text{P}^\ominus, \text{T}^\ominus) = -427,60 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



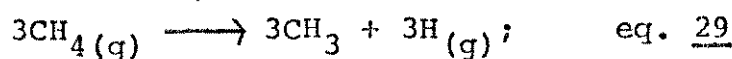
$$\Delta_3\text{H} = \Delta\text{H}^\ominus (\text{C}-\text{H})_\text{p} = +410,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



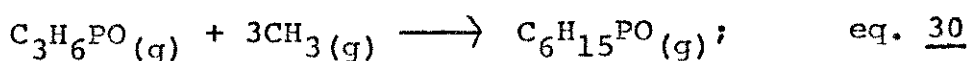
$$\Delta_7 H = \Delta_f H^\ominus(CH_{4,g}, P^\ominus, T^\ominus) = -74,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_5 H = \Delta_f H^\ominus(H_{2,g}, P^\ominus, T^\ominus) = -435,97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_8 H = \Delta H_A^\ominus | (C-H) | = +410,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_9 H = -\Delta H_A^\ominus | (C-C) | = -357,65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{TEPO}, g, P^\ominus, T^\ominus) = \Delta_1 H + 3\Delta_3 H + 3\Delta_7 H + 3\Delta_5 H + 3\Delta_8 H + 3\Delta_9 H$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{TEPO}, g, P^\ominus, T^\ominus) = -568,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7.5 Entalpia Padrão de Formação dos Ligantes na Fase Sólida $|\Delta_f H^\ominus(s)|$

As entalpias padrão de formação do TBPO e TEPO, na fase sólida, foram calculadas a partir do conhecimento das entalpias de sublimação e de formação na fase gasosa. A equação 31 mostra como tal cálculo foi efetuado.

$$\Delta_f H^\ominus(\text{ligante}, s, P^\ominus, T^\ominus) = \Delta_f H^\ominus(\text{ligante}, g, P^\ominus, T^\ominus) - \Delta_s H^\ominus(\text{ligante}, s, g, P^\ominus, T^\ominus) \quad \text{eq. 31}$$

Dai foi encontrado que:

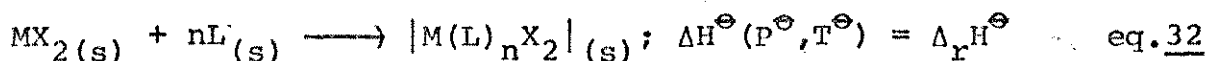
$$\Delta_f H^\ominus(\text{TBPO}, s, P^\ominus, T^\ominus) = -215,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

e

$$\Delta_f H^\ominus(\text{TEPO}, s, P^\ominus, T^\ominus) = -662,21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

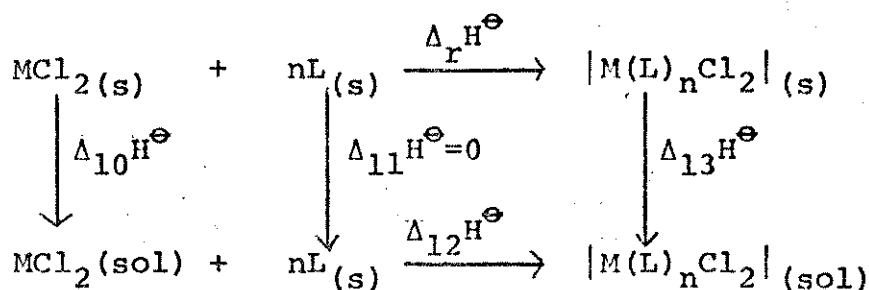
7.6 Entalpia Padrão de Reação Ácido-Base ($\Delta_r H^\ominus$)

A "entalpia padrão de reação ácido-base" é definida pela equação:



e com os valores das entalpias de dissolução envolvidas nos ciclos termoquímicos de números 4 ou 5 é possível a sua determinação. A escolha de um ou outro ciclo para o cálculo de $\Delta_r H^\ominus$, depende de fatores como: solubilidade, magnitude do efeito térmico e do grau de dificuldade para manipulação das substâncias sensíveis ao ar.

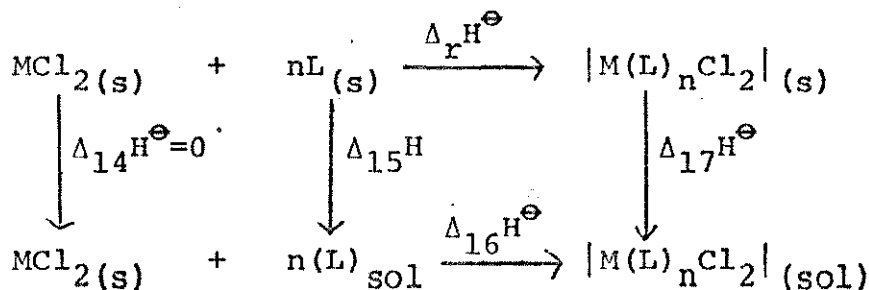
Ciclo nº 4



O valor de $\Delta_r H^\ominus$ para o ciclo nº 4 é:

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_{10} H^\ominus + n\Delta_{12} H^\ominus - \Delta_{13} H^\ominus \quad \text{eq. 33}$$

Ciclo nº 5



O valor de $\Delta_r H^\ominus$ para o ciclo nº 5 é:

$$\Delta_r H^\ominus = n\Delta_{15} H^\ominus + \Delta_{16} H^\ominus - \Delta_{17} H^\ominus \quad \text{eq. 34}$$

onde: M = Zn, Cd e Hg (II)

n = 10n 2

L = TBPO ou TEPO

Na tabela 13, estão apresentados os valores de $\Delta_r H^\ominus$ pa
ra os adutos, calculados a partir das equações 33 e 34 e com os da
dos da tabela 10

Tabela 13 - Entalpias Padrão da Reação Ácido-Base

ADUTO	$\Delta_r H^\ominus / \text{kJ.mol}^{-1}$
$\text{Zn(TBPO)}_2\text{Cl}_2$	$-33,60 \pm 1,4$
$\text{Zn(TEPO)}_2\text{Cl}_2$	$-75,07 \pm 0,7$
$\text{Cd(TEPO)}_2\text{Cl}_2$	$-31,75 \pm 0,1$
$\text{Hg(TEPO)}_2\text{Cl}_2$	$-28,61 \pm 0,1$
Hg(TEPO) Cl_2	$-24,10 \pm 0,1$

7.7 Entalpia Padrão de Formação dos Adutos ($\Delta_f H^\ominus$)

A entalpia padrão de formação de cada aduto foi obtida
a partir dos valores das entalpias padrão de formação do haleto e
do ligante respectivamente, e também do valor de $\Delta_r H^\ominus$ para o aduto
em estudo. Os cálculos foram efetuados com o uso da equação 35. A
tabela 14 apresenta os valores de $\Delta_f H^\ominus$ dos haletos, ligantes e adu
tos.

$$\Delta_f H^\ominus(\text{M(L)}_n \text{X}_2, s, P^\ominus, T^\ominus) = \Delta_f H^\ominus(\text{MCl}_2, s, P^\ominus, T^\ominus) + n\Delta_f H^\ominus(\text{ligante}, s, P^\ominus, T^\ominus) + \Delta_r H^\ominus(P^\ominus, T^\ominus) \quad \text{eq. 35}$$

ou

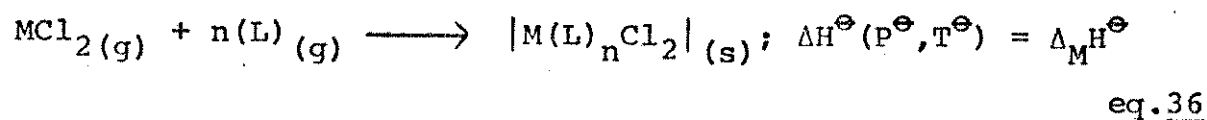
$$\Delta_f H^\ominus(\text{Aduto}) = \Delta_f H^\ominus(\text{cloreto}) + n\Delta_f H^\ominus(\text{ligante}) + \Delta_r H^\ominus$$

Tabela 14 - Entalpia Padrão de Formação

SUBSTÂNCIA	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	REFERÊNCIA
ZnCl_2	- 415,0	(61)
CdCl_2	- 391,0	(61)
HgCl_2	- 224,0	(61)
TBPO	- 215,0	
TEPO	- 662,0	
$\text{Zn(TBPO)}_2\text{Cl}_2$	- 880,0	
$\text{Zn(TEPO)}_2\text{Cl}_2$	-1815,0	
$\text{Cd(TEPO)}_2\text{Cl}_2$	-1749,0	
$\text{Hg(TEPO)}_2\text{Cl}_2$	-1577,0	
Hg(TEPO) Cl_2	- 911,0	

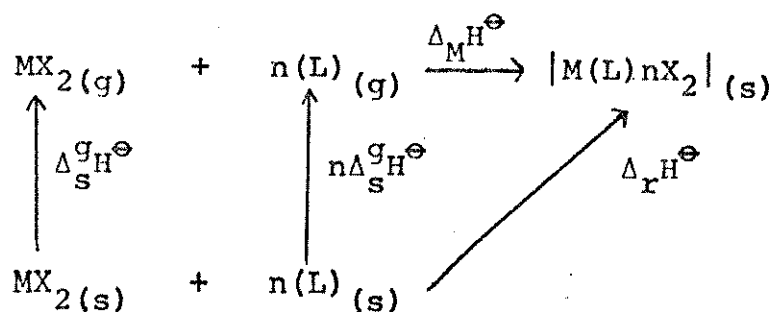
7.8 Entalpia Reticular dos Adutos ($\Delta_M H^\ominus$)

A entalpia reticular dos adutos é definida pela seguinte equação:



e o cálculo de $\Delta_M H^\ominus$ é feito através do ciclo termoquímico nº 6.

Ciclo nº 6



E o valor de $\Delta_M H^\ominus$ será então:

$$\Delta_M H^\ominus = \Delta_r H^\ominus - n\Delta_S^g H^\ominus(\text{L}) - \Delta_S^g H^\ominus(\text{cloreto}) \quad \text{eq. 37}$$

A tabela 15 contém os valores das entalpias de sublimação dos cloretos metálicos e dos ligantes necessárias para os cálculos de $\Delta_M H^\ominus$, enquanto que a tabela 16 contém os resultados obtidos pela equação 37.

Tabela 15 - Entalpias Padrão de Sublimação

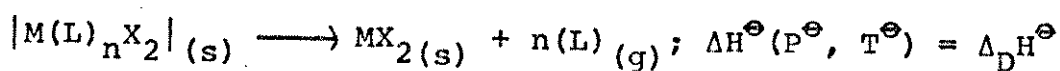
SUBSTÂNCIA	$\Delta_S^g H^\ominus / \text{kJ.mol}^{-1}$	REFERÊNCIAS
ZnCl ₂	149,0	(61)
CdCl ₂	181,2	(62)
HgCl ₂	81,2	(63)
TBPO	104,0	
TEPO	94,0	

Tabela 16 - Entalpia - Reticular dos Adutos

ADUTO	$\Delta_M H^\ominus / \text{kJ.mol}^{-1}$
Zn(TBPO) ₂ Cl ₂	-391,0
Zn(TEPO) ₂ Cl ₂	-412,0
Cd(TEPO) ₂ Cl ₂	-401,0
Hg(TEPO) ₂ Cl ₂	-298,0
Hg(TEPO) Cl ₂	-199,0

7.9 Entalpia de Decomposição dos Adutos ($\Delta_D H^\ominus$)

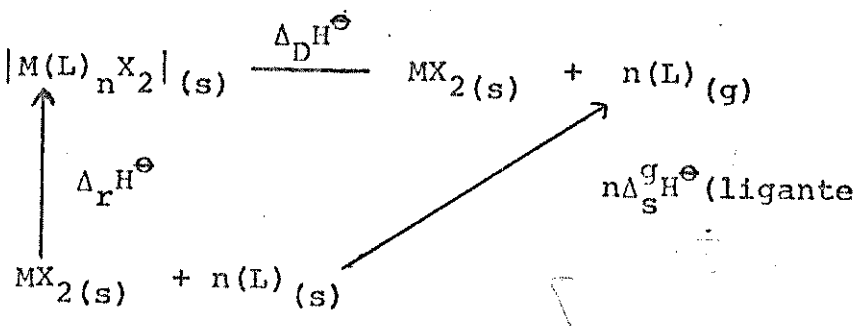
Esse parâmetro termoquímico é definido como sendo a variação de entalpia no processo.



eq. 38

O ciclo termoquímico nº 7 mostra como $\Delta_D H^\ominus$ é calculado.

Ciclo nº 7



Donde se obtem:

$$\Delta_D H^\ominus = \Delta_r H^\ominus + n\Delta_S^g H^\ominus (\text{ligante}) \qquad \text{eq. 39}$$

Os valores das entalpias de decomposição dos adutos, obtidos através da equação 39, estão apresentados na tabela 17.

Tabela 17 - Entalpias de Decomposição dos Adutos

ADUTO	$\Delta_D H^\ominus / \text{kJ.mol}^{-1}$
Zn (TBPO) ₂ Cl ₂	242,0
Zn (TEPO) ₂ Cl ₂	263,0
Cd (TEPO) ₂ Cl ₂	220,0
Hg (TEPO) ₂ Cl ₂	217,0
Hg(TEPO) Cl ₂	118,0

8. Conclusões

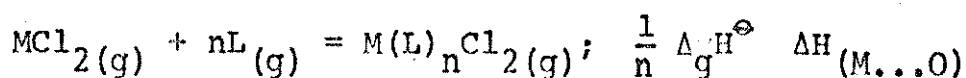
Os resultados termoquímicos aliados com os dados sobre o comportamento térmico e aqueles do espectro de massa, nos permitem tirar algumas conclusões e discutir alguma coisa sobre a força da interação metal-ligante nestes compostos estudados.

A análise termogravimétrica e a determinação do ponto de fusão, sugerem que nos adutos aqui estudados, com exceção do $\text{Hg}(\text{TEPO})\text{Cl}_2$, a decomposição pode ocorrer simultaneamente com a fusão ou que há decomposição sem fusão. Daí dificilmente existirem fora do estado sólido. Com respeito ao aduto $\text{Hg}(\text{TEPO})\text{Cl}_2$, embora a perda de massa mostrada na termogravimetria pareça indicar uma evaporação completa do aduto, isto pode também ser interpretado como a saída do ligante, simultaneamente a sublimação do haleto.

Os espectros de massa, obtidos abaixo do ponto de fusão e/ou decomposição, não registram os picos moleculares referentes aos adutos, o que nos leva a supor a não provável existência dos mesmos na fase gasosa. Entretanto, se considerarmos que o aduto sublima, embora em quantidade muito pequena, é evidente que outras espécies estarão presentes e dificultarão uma medida termoquímica para a avaliação da interação das espécies em fase gasosa.

Estes fatos evidenciam a impraticabilidade e/ou impossibilidade de se medir a entalpia de sublimação ($\Delta_g^{\text{H}^\ominus}$) do aduto, bem como a entalpia de reação na fase gasosa ($\Delta_g^{\text{H}^\ominus}$).

Sendo a "força de ligação" doador-receptor, medida através da entalpia de ligação $\Delta\text{H}(\text{M}...\text{O})$, definida como:



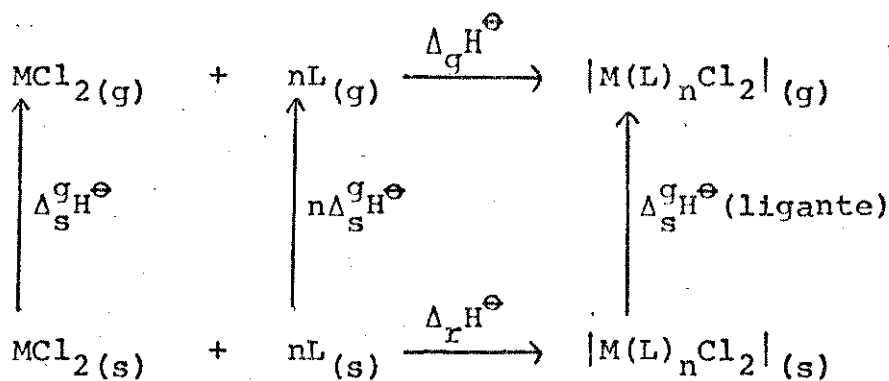
eq. 40

mesmo considerando a não existência do aduto na fase gasosa, mas

baseando-se na hipótese de que a entalpia de sublimação do aduto seja próxima da entalpia de sublimação do ligante⁽⁶⁴⁾, não vacilamos em aplicar essa hipótese aos nossos adutos em estudo.

A determinação do valor de $\Delta H_{(M...O)}$ usando esta aproximação é possível com utilização do ciclo termoquímico nº 8, que resulta na equação 41. Os valores calculados estão apresentados na tabela 18.

Ciclo nº 8



onde: M = Zn, Cd, Hg(II)

n = 1 ou 2

L = TBPO ou TEPO

Aproximação feita, $\Delta_s^g H^\ominus(\text{aduto}) = \Delta_s^g H^\ominus(\text{ligante})$

$$n\Delta H_{(M...O)} = \Delta_g H^\ominus = -\Delta_s^g H^\ominus(\text{haletos}) - n\Delta_s^g H^\ominus(\text{ligante}) + \Delta_r H^\ominus + \Delta_s^g H^\ominus(\text{aduto}).$$

eq. 41

Se por outro lado, as suas entalpias de sublimação possam ser bem diferentes das entalpias de sublimação dos ligantes, para efeito de comparação obteremos uma sequência bastante aproximada da real, para os valores da entalpia de ligação metal oxigênio $\Delta H_{(M...O)}$, pois cremos que as entalpias de sublimação dos adutos devam ser bem próximos entre si.

A tabela 19, que condensa todos os valores dos parâme

Tabela 18 - Entalpias da ligação (M...O) para os adutos

ADUTO	$\Delta_g H / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H_{(M...O)} / \text{kJ.mol}^{-1}$
$\text{Zn(TBPO)}_2\text{Cl}_2$	-287	-144
$\text{Zn(TEPO)}_2\text{Cl}_2$	-318	-159
$\text{Cd(TEPO)}_2\text{Cl}_2$	-307	-154
$\text{Hg(TEPO)}_2\text{Cl}_2$	-204	-102
Hg(TEPO)Cl_2	-105	-105

tros termoquímicos obtidos neste trabalho, também foram encaixados na mesma, para efeito de comparação, os resultados obtidos por Jorge⁽¹⁵⁾ em seu trabalho com o trifenilfosfinóxido.

Uma análise dos valores de $\Delta H_{(M...O)}$ nos mostra a seguinte sequência $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg(II)}$, que concorda também com os valores de $\Delta_r H^\ominus$, $\Delta_f H^\ominus$, $\Delta_M H^\ominus$ e $\Delta_D H^\ominus$.

Um fato interessante é o comportamento de $\Delta H_{(M...O)}$ em relação aos adutos de zinco para com os ligantes (TPPO, TBPO, TEPO). São encontrados valores diferentes, indicando que para adutos de um mesmo haleto, e de mesma estequiometria, as entalpias de ligação (M...O), parecem ser muito dependentes da natureza dos fosfinóxidos, pois como mostra os dados da tabela 19, variam com a mesma ordem de basicidade dos mesmos, vide secção 1-2. Este fato também é notado com respeito as entalpias de formação, reticular e decomposição, cujos valores estão na mesma ordem de basicidade dos fosfinóxidos.

Observa-se que os valores de $\Delta H_{(M...O)}$ para os adutos $\text{Hg(TEPO)}_2\text{Cl}_2$ e Hg(TEPO)Cl_2 são bem próximos e isto pode ser atribuído as aproximações feitas.

Outros estudos estão em andamento neste laboratório a

fim de se obter mais dados sobre a termoquímica de adutos entre bases de Lewis e haletos da família do zinco.

Tabela 19 - Sin pse dos Resultados ($A \equiv \text{kJ/mol}$ e $B \equiv \text{cm}^{-1}$)

COMPOSTOS	$\Delta_f H^\ominus / A$	$\Delta_f H^\ominus / A$	$\Delta_M H^\ominus / A$	$-\Delta_D H^\ominus / A$	$\Delta_g H^\ominus / A$	$\Delta H (M...O) / A$	$\Delta \nu (P=O) / B$	$\Delta_g H^\ominus / \Delta_S$
Zn(TPPO) ₂ Cl ₂ (a)	- 587,0	-51,1 $\pm$ 2,2	-332,0	-183,0	-266,0	-133,0	34	
Zn(TBPO) ₂ Cl ₂	- 880,0	-33,60 $\pm$ 1,4	-391,0	-242,0	-287,0	-144,0	9,7	
Zn(TEPO) ₂ Cl ₂	-1815,0	-75,07 $\pm$ 0,7	-412,0	-263,0	-318,0	-159,0	54,4	
Cd(TPPO) ₂ Cl ₂ (a)	- 528,0	-16,3 $\pm$ 0,6	-329,0	-148,0	-264,0	-132,0	13	
Cd(TEPO) ₂ Cl ₂	-1749,0	-31,75 $\pm$ 0,1	-401,0	-220,0	-307,0	-154,0	52,5	
Hg(TPPO) ₂ Cl ₂ (a)	- 358,0	-12,6 $\pm$ 1,4	-227,0	-144,0	-162,0	- 81,0	28	
Hg(TEPO) ₂ Cl ₂	-1577,0	-28,61 $\pm$ 0,1	-298,0	-217,0	-204,0	-102,0	17,3	
Hg(TEPO)Cl	- 911,0	-24,10 $\pm$ 0,1	-199,0	-118,0	-105,0	-103,0	71,0	
TPPO (a)	- 60,0							66,0
TBPO	- 215,0							104,0
TEPO	- 662,0							94,0

* (a) Resultados obtidos por Jorge (15)

9. Apêndice

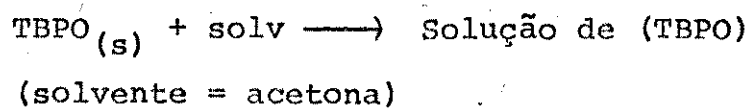
Tabela A - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	Q _{obs} /J
9,50	1,22	0,747
10,60	1,36	0,895
13,18	1,70	1,113
14,60	1,88	1,215
17,24	2,22	1,350

$$\Delta H^\ominus = (63,33 \pm 0,97) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela B - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	Q _{obs} /J
6,17	1,93	0,689
7,48	2,33	0,857
9,00	2,80	0,955
9,16	2,86	1,023
11,30	3,53	1,282
16,27	5,07	1,721

$$\Delta H^\ominus = (34,98 \pm 0,47) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

fim de se obter mais dados sobre a termoquímica de adutos entre ba
ses de Lewis e haletos da família do zinco.

Tabela 19 - Sinapse dos Resultados ($A \equiv \text{kJ/mol}$ e $B \equiv \text{cm}^{-1}$)

COMPOSTOS	$\Delta_f H^\ominus / A$	$\Delta_r H^\ominus / A$	$\Delta_M H^\ominus / A$	$-\Delta_D H^\ominus / A$	$\Delta_g H^\ominus / A$	$\Delta H_{(M...O)} / A$	$\Delta \nu (P=O) / B$	$\Delta_g H^\ominus / A$
Zn(TPPO) ₂ Cl ₂ ^(a)	- 587,0	-51,1 $\pm$ 2,2	-332,0	-183,0	-266,0	-133,0	34	
Zn(TBPO) ₂ Cl ₂	- 880,0	-33,60 $\pm$ 1,4	-391,0	-242,0	-287,0	-144,0	9,7	
Zn(TEPO) ₂ Cl ₂	-1815,0	-75,07 $\pm$ 0,7	-412,0	-263,0	-318,0	-159,0	54,4	
Cd(TPPO) ₂ Cl ₂ ^(a)	- 528,0	-16,3 $\pm$ 0,6	-329,0	-148,0	-264,0	-132,0	13	
Cd(TEPO) ₂ Cl ₂	-1749,0	-31,75 $\pm$ 0,1	-401,0	-220,0	-307,0	-154,0	52,5	
Hg(TPPO) ₂ Cl ₂ ^(a)	- 358,0	-12,6 $\pm$ 1,4	-227,0	-144,0	-162,0	- 81,0	28	
Hg(TEPO) ₂ Cl ₂	-1577,0	-28,61 $\pm$ 0,1	-298,0	-217,0	-204,0	-102,0	17,3	
Hg(TEPO)Cl	- 911,0	-24,10 $\pm$ 0,1	-199,0	-118,0	-105,0	-103,0	71,0	
TPPO ^(a)	- 60,0							66,0
TBPO	- 215,0							104,0
TEPO	- 662,0							94,0

* (a) Resultados obtidos por Jorge (15)

9. Apêndice

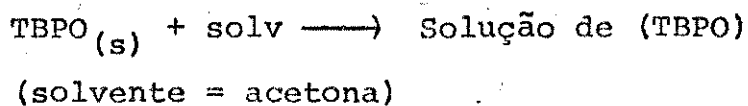
Tabela A - Efeito térmico do processo:



m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Qobs/J
9,50	1,22	0,747
10,60	1,36	0,895
13,18	1,70	1,113
14,60	1,88	1,215
17,24	2,22	1,350

$$\Delta H^\ominus = (63,33 \pm 0,97) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

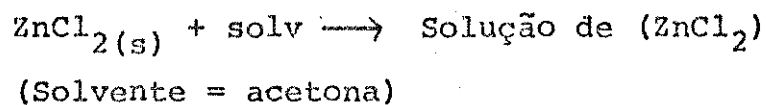
Tabela B - Efeito térmico do processo:



m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Qobs/J
6,17	1,93	0,689
7,48	2,33	0,857
9,00	2,80	0,955
9,16	2,86	1,023
11,30	3,53	1,282
16,27	5,07	1,721

$$\Delta H^\ominus = (34,98 \pm 0,47) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

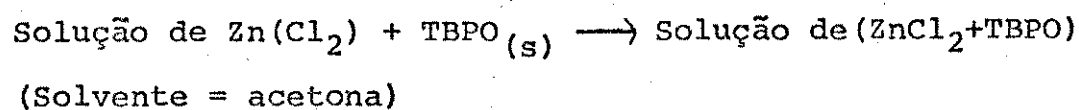
Tabela C - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	Qobs/J
2,88	2,11	-0,956
3,50	2,57	-1,079
3,64	2,67	-1,143
5,90	4,33	-1,973
5,95	4,37	-1,976

$$\Delta H^\ominus = (-44,67 \pm 0,58) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

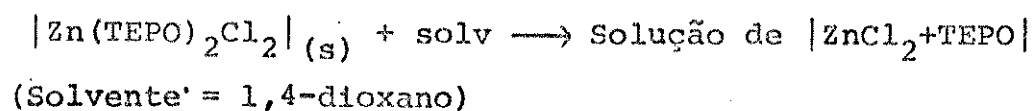
Tabela D - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	Qobs/J
6,56	2,05	0,791
8,27	2,58	0,962
10,05	3,14	1,247
12,54	3,91	1,392
13,61	4,25	1,519
17,17	5,36	2,031

$$\Delta H^\ominus = (37,20 \pm 0,57) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

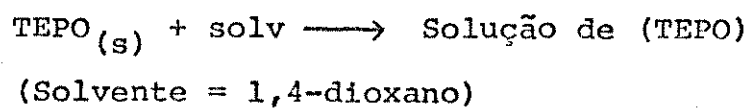
Tabela E - Efeito térmico do processo:



m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Qobs/J
5,70	1,41	0,513
15,94	3,94	1,422
17,30	4,28	1,562
19,52	4,82	1,716
20,48	5,06	1,842
21,17	5,23	1,868

$$\Delta H^\ominus = (36,03 \pm 0,15) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

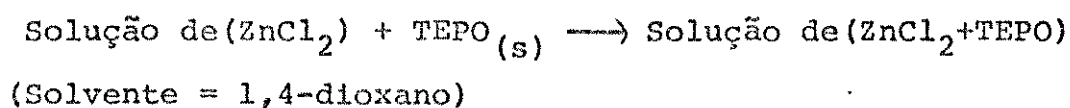
Tabela F - Efeito térmico do processo:



m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Qobs/J
9,90	7,38	1,190
14,00	10,43	1,655
14,22	10,60	1,661
14,79	11,02	1,776
16,94	12,63	2,025
18,12	13,53	2,139

$$\Delta H^\ominus = (15,92 \pm 0,06) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

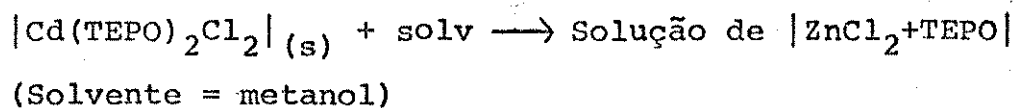
Tabela G - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	Qobs/J
20,92	5,17	-3,585
21,44	5,30	-3,856
25,15	6,22	-4,295
26,02	6,43	-4,504
33,31	8,23	-5,948

$$\Delta H^\ominus = (-70,88 \pm 0,66) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

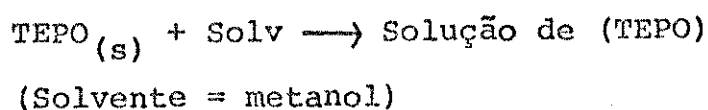
Tabela H - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	Qobs/J
21,70	4,81	-0,223
30,08	6,66	-0,310
39,70	8,79	-0,419
43,29	9,58	-0,446

$$\Delta H^\ominus = (-4,65 \pm 0,01) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

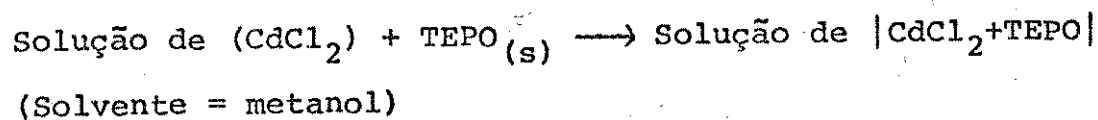
Tabela I - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	Qobs/J
17,83	13,29	-0,385
27,54	20,53	-0,596
31,62	23,57	-0,684
48,74	36,33	-1,053
53,90	40,18	-1,164

$$\Delta H^\ominus = (-2,89 \pm 0,01) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

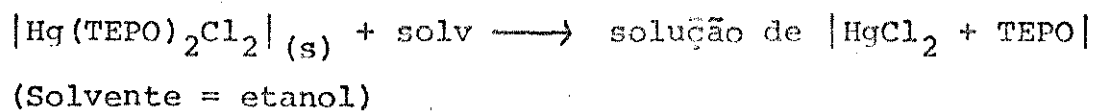
Tabela J - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	Qobs/J
10,24	5,59	-1,706
10,26	5,60	-1,713
12,95	7,06	-2,162
14,77	8,06	-2,466
16,51	9,01	-2,758

$$\Delta H^\ominus = (-30,60 \pm 0,01) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

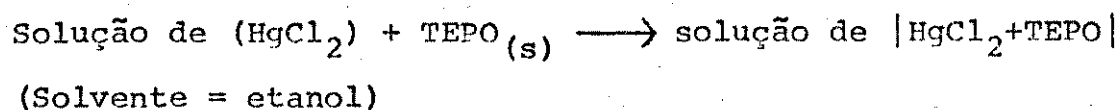
Tabela K - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Qobs/J
20,86	3,86	1,142
24,13	4,47	1,355
29,00	5,37	1,598
44,37	8,22	2,449
48,28	8,94	2,664

$$\Delta H^\ominus = (29,77 \pm 0,08) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

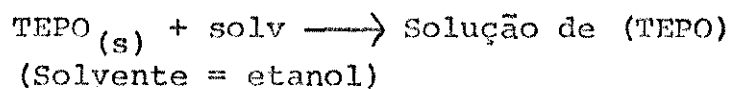
Tabela L - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Qobs/J
78,30	14,50	0,732
88,93	16,47	0,827
93,35	17,29	0,869
99,89	18,50	0,933
104,30	19,32	0,967
145,38	26,93	1,316

$$\Delta H^\ominus = (-4,98 \pm 0,03) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

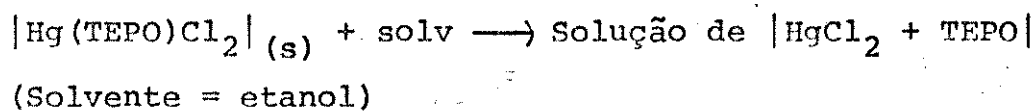
Tabela M - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	Qobs/J
12,12	9,03	-0,175
18,79	14,01	-0,269
20,46	15,25	-0,291
23,48	17,50	-0,331
25,04	18,60	-0,357

$$\Delta H^\ominus = (-1,91 \pm 0,06) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela N - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	Qobs/J
25,13	6,19	1,569
26,51	6,53	1,672
30,16	7,43	1,915
33,28	8,20	2,098
54,16	13,47	3,412

$$\Delta H^\ominus = (5,08 \pm 0,03) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela O - Efeito térmico do processo:

Solução de $(\text{HgCl}_2) + \text{TEPO}_{(s)} \longrightarrow \text{Solução de } [\text{HgCl}_2 + \text{TEPO}]$
 (Solvente = etanol)

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	Qobs/J
36,65	9,03	0,462
38,23	9,42	0,488
61,99	15,28	0,763
65,54	16,16	0,814
70,94	17,49	0,903
75,70	18,66	0,950

$$\Delta H^\ominus = (5,08 \pm 0,03) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

10. BIBLIOGRAFIA

1. A.W. Hoffmann, Ann. Chem. Pharm., Suppl., 1 (1861), 1.
2. R.H. Pickard and J. Kenneyon, J.Chem.Soc., 89 (1906), 262.
3. N.M. Karayannis, C.M. Mikulski, and L.L. Pytlewski, Inorg.Chim. Acta Rev., 5 (1971), 69.
4. A.C. Massabui, Eclética Química, 1 (1976) 81.
5. F.A. Cotton, R.D. Barnes and E. Bannister, J. Chem. Soc., (1960) 2199.
6. M.J. Frazer, W. Gerrard and R. Twaits, J. Inorg. Nucl. Chem., 25 (1963), 637.
7. J.V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaun and J. Goldenson, J.Amer. Chem. Soc., 76 (1954), 5185.
8. T.N. Naumova, T.S. Vvedenskaya and B.D. Stepin, Russian Chem. Rev., 41 (1972), 485.
9. P.O. Kinnel, I. Lindqvist and M. Zacrisson, Acta Chem. Scand., 13 (1959), 1159.
10. M. Zacrisson and K.I. Aldén, Acta Chem. Scand., 14 (1960), 994.
11. P.O. Kinnel, J. Lidgvist and M. Zacrisson, Acta Chem. Scand., 13 (1959), 190.
12. O.L. Alves, Tese de Doutorado, I.Q. UNICAMP (1977).
13. I.P. Goldshtein, A.A. Muratova, E.N. Guryanova, V.P. Plekhov, T.A. Pestanova, E.S. Shchesbakova, R.R. Shifrina and A.N. Pudovik, J. Gen. Chem. (USSR), 45 (1975), 1653.
14. B.N. Laskorin, V.V. Yakshin, and L.I. Sokalskaya, Doklady Chem. 215 (1974), 595.
15. R.A. Jorge, "Termoquímica dos adutos entre Trifenilfosfinóxido e cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio (II)", Tese de Mestrado orientada por A.P. Chagas, I.Q. UNICAMP (1976).
16. H.A. Bent, Chem. Rev., 68 (1968), 587.
17. H.A. Bent, Inorg. Chem., 2 (1963), 747.
18. J.W. Linnett, "The Electronic Structure of Molecules. A new Approach", John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., 1964.

19. M. Senegacnik, C. Klofutar, S. Paljk and L. Smerekar, J. Inorg. Nucl. Chem., 5 (1970), 1659.
20. Z.A. Sheka, M.A. Ablova and K.B. Yatsimirskii, Russ. J. of Inorg. Chem., 10 (1969), 1465.
21. V. Gutmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 9 (1970), 843.
22. H. Kietaihl, H. Vallenkle and A. Wittmann, Monatsh. Chem., 103 (1972), 1360.
23. U. Mayer, V. Gutmann and W. Gerger, Monatsh. Chem., 106 (1975), 1235.
24. R.C. Hint and F.G. Mann, J. Chem. Soc., (1959) 2840.
25. F. Hein and H. Hecker, Chem. Ber., 93 (1960), 1339.
26. R.T. Hamilton and J.A.V. Butler, J. Chem. Soc., (1932) 2283.
27. D. Christov, Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci., n^o 2, 16 (1963), 177. Chem. Abst. 60 (1964), 1310g.
28. H.A. Flaschka, "EDTA Titration, An Introduction to Theory and Prátice", Pergamon Press, 2nd edition (1967).
29. A.I. Vogel, "A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis including elementary Instrumental Analysis", Longman (1961).
30. O.E.S. Godinho, citada por J.A. Simoni, Tese de Mestrado, I.Q. UNICAMP (1978).
31. T. Salvage and J.P. Dixon, Analyst, 90 (1965) 24.
32. N.H. Furman, Standart Methods of Chemical Analysis, 6nd Ed. Von Nostrand Reinhold Company, New York (1962).
33. W.W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", John Wiley & Sons, 2nd Ed., (1964).
34. F.N. Hooge and P.J. Christen, Recucil, 77(1958) 911.
35. Manual do "Diferencial Scanning Calorimeter", Perkin-Elmer Corporations, Norwalk, Conn., USA.
36. D.C. Giunigs and G.T. Furukawa, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953) 522 (citada na ref, 35.).
37. Ingemar Wadsö, Science Tools, The LKB Instrument Jurnal 13 (1966), n^o 3, 33-39.
38. J.A. Simoni "Termoquímica dos adutos entre N,N-dimetilacetami

- da e haletos de zinco, cádmio e mercúrio II". Tese de Mestrado orientada por A.P. Chagas, I.Q. UNICAMP (1978).
39. M. Namora Filho, "Termoquímica da Interação dos haletos de zinco, cádmio e mercúrio (II) com diacetamida". Tese de Mestrado. orientada por C. Airoidi, I.Q. UNICAMP (1977).
 40. International Union of Pure and Applied Chemistry, Comission on physicochemical measurements and Standards Sub-comission on Calibration and Test Materials. E.F.G. Henrington, ed., Pure and Appl. Chem., 40 (1974), 392.
 41. J. Irving, I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 18 (1964), 195.
 42. S. Sunner, I. Wadsö, Science Tools, 13 (1964), 1.
 43. G. Ojelund, I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 21 (1967), 1838.
 44. J.D. Hill, G. Ojelund, I. Wadsö, J. Chem. Thermodynamics, 1 (1969), 111.
 45. C.E. Vanderzee, D.L. King, J. Chem. Thermodynamics, 4 (1972), 675.
 46. J.L. Curnutt, Ph.D. Thesis, University of Nebraska (1968) (citada na ref. 45).
 47. S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 2 (1970), 535.
 48. Pedro L.O. Volpe, Estudo Termodinâmico da interação de ions Lantanídeos III e Anion Cloreto em N,N-Dimetilacetamida. Tese de Doutorado, I.Q. UNICAMP (1978).
 49. Manual do Sistema Calorimétrico LKB-8700-1, LKB-Produkter AB, Bromma Suécia.
 50. S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 3 (1971), 19-34.
 51. G.L. Squires, "Practical Physics", McGraw-Hill, London (1968).
 52. M.L. McGlashan, Pure Appl. Chem., 21 (1970), 1.
 53. M.L. McGlashan, "Physicochemical Quantities and Units". The Royal Institute of Chemistry (London), 2nd Ed., (1971).
 54. E.A. Guggenheim, "Elements of Chemical Thermodynamics", 2nd, The Royal Institute of Chemistry (London) (1970).
 55. G.J. Janz, "Thermodynamics Properties of Organic Compounds" (ed. rev.), Academic Press, (1968).
 56. P.I. Gold, "Estimating Thermophysical Properties of Liquids,

Part 2 - Critical Properties", Chem. Eng., (1968), 185.

57. R.C. Reid and T.K. Sherwood, "The Properties of Gas and Liquids", 2nd, McGraw-Hill Book Company, (1968).
58. M.L. McGlashan "Chemical Thermodynamics, vol. 1, a Specialist Periodical Report", ed. by M.L. McGlashan, The Chemical Society, London (1973), Chap.1.
59. J.D. Cox and G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press (1970).
60. A.P. Claydon, P.A. Fowell and C.T. Martimer, J. Chem. Soc. (1960), 3284 (citada na ref. 59).
61. D.D. Wagmann, W.H. Evans, U.B. Parker, Z. Halow, S.M. Bailey and R.H. Schumm. "Technical Note 270-3 and 270-4. National Bureau of Standards, Washington, D.C. (1968) and (1969).
62. O. Kubachewski, E.L. Evans and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press Ltd., (1967).
63. L.G. Hepler and G. Olofsson, Chem. Rev. 5, nº 5, (1975) 588-602.
64. R.A. Jorge, C. Airoidi and A.P. Chagas, "Thermochemistry of Dichlorobis (Triphenylphosphine oxide)-zinc(II), cadmium(II), and-mercury(II), J. Chem. Soc. (Dalton), (1978) 1102.