

ERRO
no livro
fol. 10
cádmio e mercúrio(II)

Termoquímica dos adutos entre
trifenilfosfinóxido e cloretos de
zinco, cádmio e mercúrio(II).

Renato Atílio Jorge

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Termoquímica dos adutos entre trifenilfosfinóxi
do e cloretos de zinco, cádmio e mercúrio (II).

Renato Atílio Jorge

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

Campinas - 1976

A meus pais

pelas suas dificuldades durante
meus primeiros anos de gradua
ção e sua compreensão durante
toda minha vida. Que seus es
forços não sejam em vão.

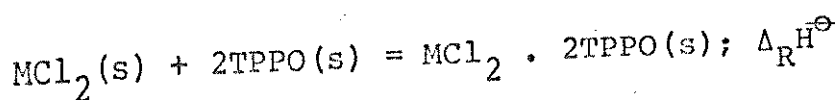
Agradecimentos

Quero agradecer ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas, orientador e amigo, aos funcionários do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas que colaboraram neste trabalho, Rinaldo Teixeira de Moraes, Neusa Maria Couto e Cássia Regina Rigoleto pelo auxílio na preparação e purificação de algumas substâncias. À Roberto Siqueira Camargo, Profa. Dra. Ruess Van Fossen de Bravo e Prof. Dr. Calvit Herndon Williams pelos espectros de massa. À Matthieu Tubino pela ajuda na calibração do termômetro. À Pedro Luiz Onofrio Volpe, pelas suas sugestões e ajuda. À Osvaldo Luiz Alves e ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushiken, pelas sugestões sobre o espectro infra-vermelho. À Luiz Euclides Fontana e André Conrado Breda por seus trabalhos em vidro. À Marilza Vezehaci pelo seu trabalho de datilografia e à Fernando Pereira do Nascimento e Laurindo Benedito Gonçalves, pela reprodução da tese. Ao Prof. Dr. Ivo Giolitto pelo DTA e ao Prof. Dr. Jaim Lichtig por parte da trifenilfosfina, ambos do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

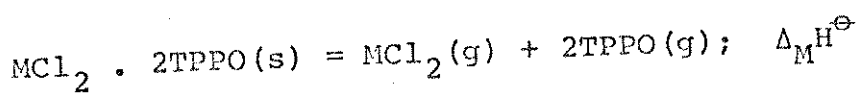
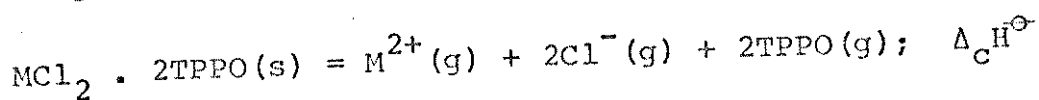
Finalmente, quero agradecer à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de estudo, à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pela ajuda financeira, ao Prof. Dr. Giuseppe Cilento e ao Prof. Dr. Jayr de Paiva Campello, Diretores do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelo apoio concedido, sem os quais o trabalho não poderia ser realizado.

Resumo

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



(M = Zn, Cd e Hg(II); TPPO = trifenilfosfinóxido), fazendo uso de técnicas calorimétricas em solução. Determinou-se também a variação de entalpia padrão na sublimação do TPPO ($\Delta_S^g H^\ominus$). Com estes dados já existentes na literatura, calculou-se $\Delta_C H^\ominus$ e $\Delta_M H^\ominus$:



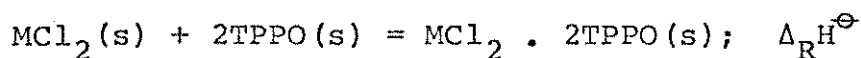
bem como a entalpia padrão de formação ($\Delta_f H^\ominus$) desses adutos.

Através dos espectros de massa, das curvas DTA E TG, observou-se que os adutos parecem não existir, em quantidades apreciáveis, fora do estado sólido.

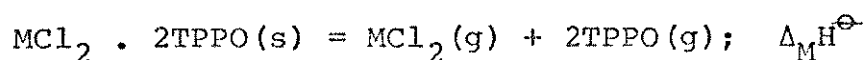
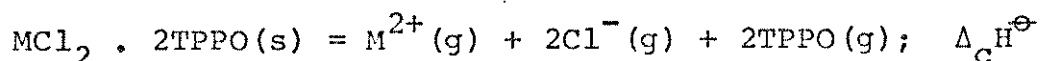
Procurou-se discutir as correlações entre os dados termoquímicos e dados espectroscópicos.

Summary

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



(M = Zn, Cd and Hg(II), TPPO = triphenylphosphineoxide), was measured by using solution calorimetry. The standard enthalpy change due to the sublimation of TPPO ($\Delta_S^g H^\ominus$). Was also measured. By using these data together with others found in the literature, it was possible to calculate $\Delta_C H^\ominus$ and $\Delta_M H^\ominus$, namely



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

From the mass spectra and the curves of DTA and TG it was observed that these adducts seemingly do not exist in appreciable amounts, except in the solid state.

The mutual relations between the thermochemical and spectroscopic data are discussed.

	Pág.
1. Introdução	1
2. Convenções Termoquímicas.....	11
3. Entalpias padrão e determinações calorimétricas	12
4. Resultados experimentais.....	15
5. Entalpias Reticulares.....	19
5.1. Cálculo do $\Delta_I H^\ominus$	20
5.2. Cálculo do $\Delta_M H^\ominus$	20
5.3. Cálculo do $\Delta_C H^\ominus$	21
6. Entalpia de decomposição	21

Parte Experimental

7. Preparação e Purificação das substâncias.....	25
7.1. Preparação do $ZnCl_2$	25
7.2. Purificação do $CdCl_2$	28
7.3. Preparação do TPPO	29
7.4. Preparação dos complexos	30
7.4.1. $ZnCl_2 \cdot 2TPPO$	30
7.4.2. $HgCl_2 \cdot 2TPPO$	30
7.4.3. $CdCl_2 \cdot 2TPPO$	31
8. Calibração dos aparelhos e Métodos de medida	32
8.1. Temperatura do Termostato do Calorímetro.....	32
8.2. Medida dos efeitos térmicos na calorimetria	
em solução.....	32
8.3. Calibração do calorímetro.....	34
8.4. Cálculo de ΔH na dissolução dos sólidos	36
8.5. Medida da entalpia de fusão e da capacidade	
calorífica do TPPO.....	38

	Pág.
8.5.1. Cálculo da entalpia de fusão.....	39
8.5.2. Cálculo da capacidade calorífica	40
9. Espectro I.V.	41
10. Espectro de massa	42
11. Termogravimetria e DTA	42
12. Entalpias de sublimação dos cloretos	43
13. Entalpias de sublimação do TPPO	44
14. Dados experimentais das determinações calorimétricas em soluções (Tabelas e Gráficos).....	50
15. Conclusões	83
16. Referências	89

Simbolos e Abreviações

ΔH = variação de entalpia

$\Delta_f H^\ominus$ = entalpia padrão de formação

$\Delta_R H^\ominus$ = entalpia de reação na fase sólida

$\Delta_I H^\ominus$ = entalpia reticular iônica

$\Delta_M H^\ominus$ = entalpia reticular de Van der Waals

$\Delta_C H^\ominus$ = entalpia reticular iônica do cloreto metálico

$\Delta_S^g H^\ominus$ = entalpia de sublimação

$\Delta_S^l H^\ominus$ = entalpia de fusão

$\Delta_l^g H^\ominus$ = entalpia de vaporização

$\Delta_L H^\ominus$ = entalpia média de dissociação heterolítica de uma ligação

$\Delta_D H^\ominus$ = entalpia de decomposição

$\ominus$ = designa função padrão

TPPO = Trifenilfosfinóxido

THAM = Tris(hidroximetilaminometano)

Diox = 1,4 dioxano

DCE = 1,2 dicloroetano

EtOH = álcool etílico

1. Introdução

Da grande variedade de compostos de coordenação existentes, podemos destacar os chamados "complexos moleculares" ou "adutos", que são compostos de coordenação formados entre duas espécies neutras. Estes compostos são geralmente, resultantes de uma interação ácido-base de Lewis, também chamada de interação doador-receptor de par eletrônico. Lindqvist (1) estudando principalmente adutos entre moléculas inorgânicas receptoras e oxo-compostos doadores, formula uma definição bem geral e interessante desse tipo de interação: "... é a interação entre moléculas doadoras e receptoras que levam à formação de uma molécula de um aduto, a qual exibe um aumento na coordenação e um ganho de energia associado".

Dessa definição podemos constatar dois critérios que devem ser observados na formação da molécula do aduto: um critério estrutural e um critério energético.

O critério estrutural teria a preocupação de caracterizar a interação em termos de distâncias interatômicas, ângulos de valência e distribuição da densidade eletrônica.

O critério energético, complementando a caracterização da interação, teria a preocupação de medir a "força da ligação" através da variação de energia interna ou de entalpia.

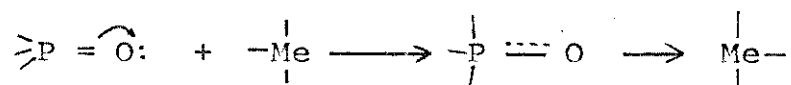
Muitos dos estudos realizados com adutos entre receptores inorgânicos e doadores orgânicos e inorgânicos (ligantes), fizeram uso, principalmente, do critério estrutural. Relativamente menor foi a preocupação com o critério energético. Isto se pode verificar no próprio trabalho de Lindqvist (1).

Mortimer (2) e Drago e Matwiyoff (3) discutem as vantagens de se usar a variação de entalpia (ΔH), num processo $A + B = AB$ (a temperatura e pressão constantes), como medida da "força da ligação" entre A e B, ao invés de se usar a variação de energia livre (ΔG). Na medida de ΔH os "métodos termoquímicos" (métodos de 1a., 2a. e 3a. lei (4)) têm as vantagens de serem mais exatas e mais precisas.

Dos complexos já mencionados, entre receptores inorgânicos e doadores orgânicos e inorgânicos, os que apresentam o grupo $P = O$ no ligante, são bastante numerosos e conhecidos também há muito tempo, conforme se pode constatar nas revisões de Karayannis, Mikulski e Pytlewsky (5) e de Naumova, Vvendskaya e Stepin (6). A maior parte dos estudos referente a estes compostos é também referente a sua caracterização estrutural. A caracterização energética foi menos estudada. Tentou-se avaliar a "força doadora" dos ligantes $P = O$ de várias maneiras: formação de pontes de hidrogênio, habilidade de extração, donicidade, formação de complexos com metais e com halogênios, etc (5) e, relativamente falando, não existem muitos dados quantitativos. Além do mais, os estudos de formação de pontos de hidrogênio e os de donicidade são os únicos que se baseiam na medida de ΔH ; os outros baseiam-se na medida de ΔG .

No caso mais específico dos complexos metálicos com ligantes neutros de $P = O$, a preocupação maior de caracterizar a "força doadora" foi através da variação de frequência da banda $\nu(P = O)$ no espectro de absorção no infra-vermelho (ref. 7-12, entre outras). A formação de complexos tende geralmente a abaixar a frequência dessa banda com relação ao ligante puro. Atri-

buindo-se este efeito como devido a formação da ligação oxigênio-metal:



Quanto mais forte a ligação metal-oxigênio, menor seria a ordem da ligação P — O e também sua constante de força, daí a razão do abaixamento da frequência $\nu(\text{P} = \text{O})$ observado. (A banda $\nu(\text{P} = \text{O})$ é devida praticamente ao estiramento da ligação P = O, conforme os resultados da análise de coordenadas normais obtidas por Alves, Cushiken, Haase e Kawano (13)).

Este critério de medir a "força doadora" ou melhor, a "força da ligação" oxigênio-metal, foi criticado por Kinell, Lindqvist e Zackrinson (14) e por Zackrinson e Alden (15), afirmando que estes deslocamentos de frequência somente podem ser comparados sob as mesmas condições, o que geralmente não ocorre.

Na literatura há vários exemplos dessas correlações entre a "força doadora" e o deslocamento da frequência $\nu(\text{P} = \text{O})$. Serão brevemente examinados alguns deles:

Frazer, Gerrard e Twaitz (8) prepararam uma série de compostos entre trifenilfosfinóxido (TPPO, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} = \text{O}$) e haletos metálicos. Usando uma sequência de acidez de haletos proposta por Lappert (16), Frazer e colaboradores verificaram que o deslocamento da banda $\nu(\text{P} = \text{O})$ era proporcional a "força ácida" do haleto. A sequência de acidez de Lappert foi obtida comparando-se o deslocamento da frequência $\nu(\text{C} = \text{O})$, em adutos de acetato de etila com os haletos, e alguns outros dados então disponíveis na literatura, sobre a força desta ligação oxigênio-me

tal: entalpias de formação dos adutos e momentos dipolares.

Goldshtein e colaboradores (9) determinaram a variação de entalpia na reação entre dicloreto de di-n-butil-estanho com doze diferentes compostos com grupo $P = O$, em solução de benzeno ou ciclo hexano. Apresenta apenas seis dados sobre a banda $\nu(P=O)$ dos adutos sólidos. Não há correlação entre a variação da frequência com a variação de entalpia, porém há correlação entre a variação de entalpia e as constantes dos substituintes (parâmetros σ). Shvets e colaboradores (11,12) também encontraram uma relação entre $\nu(P = O)$ e as constantes dos substituintes em adutos de fosfinóxidos e $NbOCl_3$, $NbCl_5$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlBr_3$, $CdCl_2$, LiI e $ZnCl_2$.

Laskorin, Yakshin e Sokalskaya (10) estudaram uma série de complexos entre fenol e compostos com grupo $P = O$, em solução. Encontraram várias correlações com as constantes dos substituintes entre as quais com ΔH de reação em solução e $\Delta\nu_{OH}$. Não encontraram correlação de σ^* ou ΔH com $\nu(P = O)$.

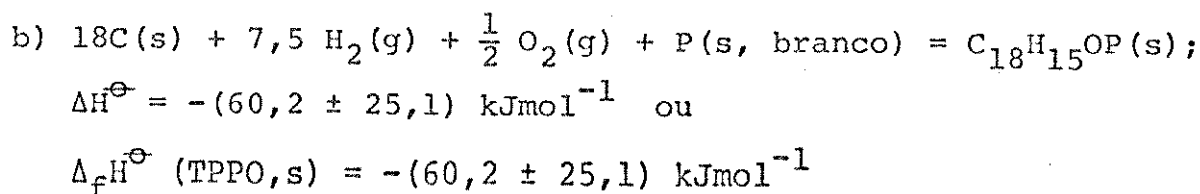
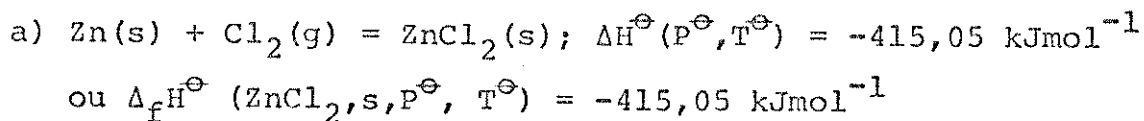
Nota-se então que as correlações entre dados espectroscópicos e outras grandezas, inclusive as entalpias de interação, nem sempre ocorrem (comparados nas mesmas condições). Há entretanto, como dissemos, muito poucos dados termoquímicos para se tentar uma análise deste problema.

Visando dar uma pequena contribuição ao estudo desse problema, foi elaborado neste laboratório, um plano de pesquisa para estudar os aspectos termoquímicos de adutos entre haletos de zinco, cádmio e mercúrio com diferentes ligantes contendo o grupo $P = O$ e eventualmente de outros tipos. A razão da escolha prende-se ao fato da semelhança de comportamento estrutural entre es

tes metais e de se ter na literatura dados termodinâmicos sobre alguns fosfinóxidos (4). Este trabalho é portanto o primeiro deste plano e foram estudados os adutos entre cloreto de zinco, cádmio e mercúrio com trifenilfosfinóxido. Foram feitas as determinações das entalpias padrão de formação e das entalpias reticulares, usando-se apenas técnicas calorimétricas.

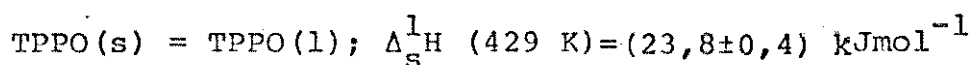
2. Convenções Termoquímicas

Neste estudo faremos uso das definições e convenções tradicionalmente usadas na Termodinâmica Química, que se encontram nas tabelas do "National Bureau of Standards" (7) tendo sido revistas e criticadas, mais recentemente, por McGlashan (18). Empregaremos também a notação recomendada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (19,20). Assim define-se a "entalpia padrão de formação" da espécie B(g, l ou s) ou $\Delta_f H^\ominus$ (B; g, l ou s), como a variação de entalpia que ocorre devido a reação de formação de B, a partir de seus elementos, a $p^\ominus$ e $T^\ominus$. Os elementos estão na sua forma alotrópica mais estável, exceto para o fósforo onde se considera a forma branca, $p^\ominus = 101,325 \text{ kPa}$ e $T^\ominus = 298,15 \text{ K}$. Por exemplo:



Para os processos em que há mudanças de fase, fusão por exem

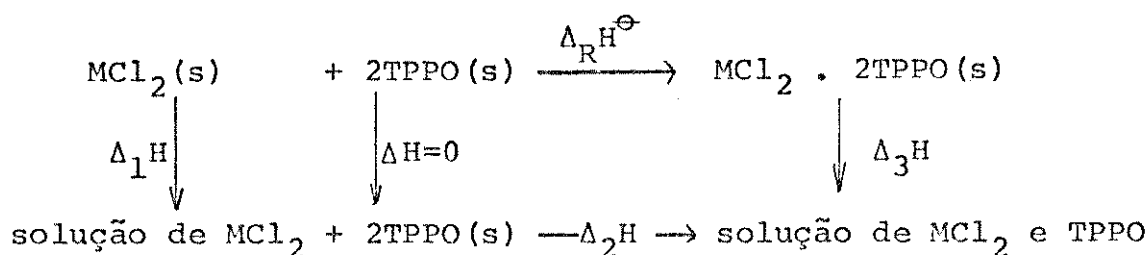
plô, a variação de entalpia correspondente é definida como no exemplo:



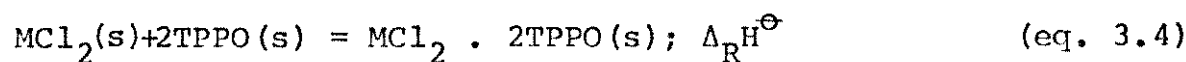
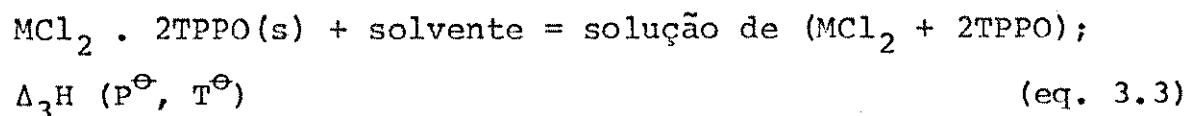
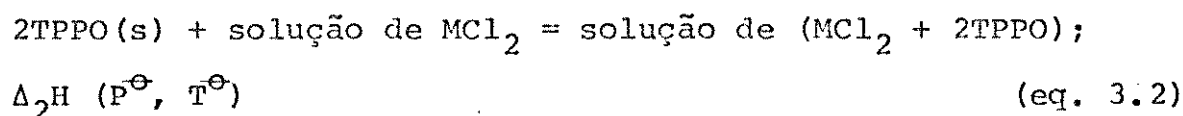
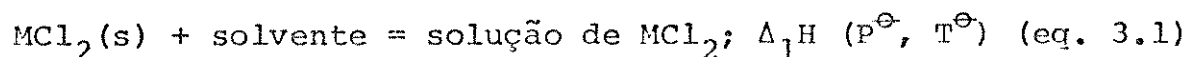
Aos esquemas gráficos para expressão e aplicação do "Princípio de Aditividade" (21) a sistemas onde ocorrem reações químicas ou transições de fase, denominaremos "ciclo termoquímico" ou simplesmente "ciclo").

3. Entalpia padrão de formação e determinações calorimétricas

As entalpias padrões de formação ($\Delta_f H^\ominus$) dos complexos $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$ foram determinadas a partir das entalpias padrões de formação do MCl_2 e TPPO já conhecidas (17,22), e pelo ciclo termoquímico abaixo, onde $\text{M} = \text{Zn, Cd, Hg}$:



ou, de uma forma mais explícita:



No ciclo acima, $\Delta_1 H$ é a entalpia de dissolução do cloreto metálico em um determinado solvente, $\Delta_2 H$ é a entalpia de dissolução do trifenilfosfinóxido na solução inicial do cloreto metálico e $\Delta_3 H$ é a entalpia de dissolução do aduto $MCl_2 \cdot 2TPPO$. $\Delta_R H^\ominus$ é a entalpia de reação na fase sólida e, de acordo com o ciclo termoquímico acima:

$$\Delta_R H^\ominus = \Delta_1 H + 2\Delta_2 H - \Delta_3 H \quad (\text{eq. 3.5})$$

As entalpias padrões de formação dos complexos podem ser obtidas a partir dos valores de $\Delta_R H$, conforme a equação:

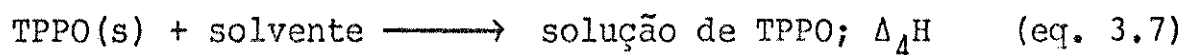
$$\Delta_f H^\ominus(MCl_2 \cdot 2TPPO, s) = \Delta_R H^\ominus + \Delta_f H^\ominus(MCl_2, s) + 2\Delta_f H^\ominus(TPPO, s) \quad (\text{eq. 3.6})$$

As entalpias de dissolução foram obtidas através do sistema calorimétrico LKB-8700, cujo método de medida, método de cálculo são apresentados no capítulo 8 (parte experimental).

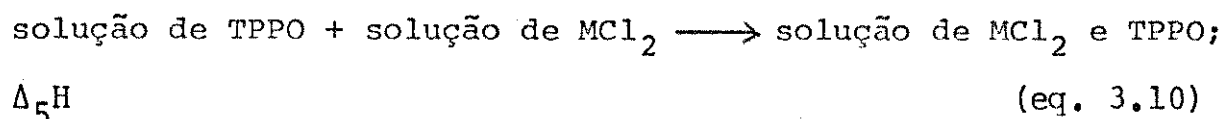
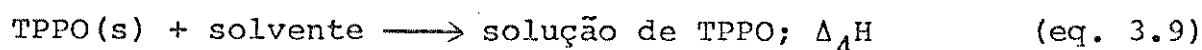
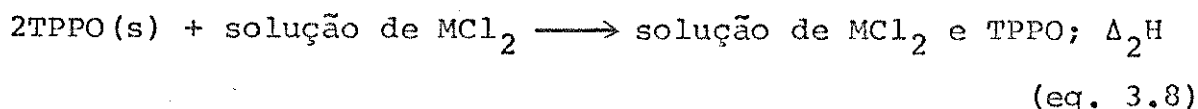
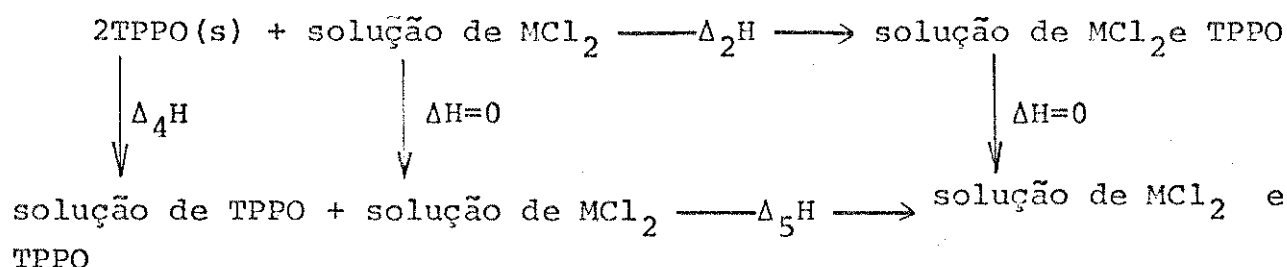
A escolha do solvente foi determinada pela sua capacidade de dissolver o cloreto metálico, o trifenilfosfinóxido e o complexo. Para $M = Zn$, utilizou-se 1,4 dioxano; para $M = Cd$, o álcool etílico e para $M = Hg$ utilizou-se dois solventes, o 1,4 dioxano e o 1,2 dicloroetano. Desde que a entalpia é uma função de estado e o cálculo de $\Delta_R H^\ominus$ se baseia em um ciclo termoquímico, é de se esperar que a mesma não dependa do solvente utilizado. Isto foi realmente observado e pode ser constatado nos resultados obtidos (vide tabela 4.5). A escolha do cloreto de mercúrio, para se observar o

efeito do solvente em $\Delta_R H$, foi determinada pela facilidade de manipulação (o cloreto de zinco é deliquescente e o de cádmio é bastante higroscópico).

Além das determinações calorimétricas correspondentes as eq. 3.1 a 3.3, dissolveu-se o TPPO nos solventes utilizados para $M = Zn, Cd$ e Hg , conforme a equação:



a qual, juntamente com a dissolução do TPPO na solução do cloreto metálico, eq. 3.2, fornecerá, através do ciclo termoquímico abaixo, uma estimativa da interação entre trifenilfosfinóxido e MCl_2 em solução, conforme a equação 3.10.



onde:

$$\Delta_5 H = \Delta_2 H - \Delta_4 H \quad (\text{eq. 3.11})$$

4. Resultados Experimentais

Nas tabelas 4.1 a 4.4 são apresentadas as entalpias de solução dos compostos nos solventes indicados, a tabela 4.5 apresenta as entalpias de reação na fase sólida e a tabela 4.6 apresenta as interações em solução. Na tabela 4.7 são apresentadas as entalpias padrões de formação dos adutos, calculadas pela equação (2), a partir das entalpias padrão de formação que se encontram na tabela 4.8. Pelos resultados observa-se que os desvios padrões são pequenos, exceto aquele da entalpia padrão de formação dos complexos (tabela 4.7), e a maior contribuição a esta incerteza é devido ao desvio em $\Delta_f H^\ominus(\text{TPPO}, s)$ (equação 3.6). Esta foi obtida através do combustão do TPPO (22) e apesar das medidas se apresentarem bastante precisas ($\pm 0,26\%$) o mesmo não ocorre para $\Delta_f H^\ominus(\text{TPPO}, s)$ devido a soma dos desvios entre as entalpias de combustão e as de formação dos produtos da reação.

Tabela 4.1

Entalpias de dissolução para
M=Zn em 1,4 dioxano a 298 K

composto	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
ZnCl_2	$-40,7 \pm 0,8$
TPPO	$16,30 \pm 0,04$
TPPO (*)	$14,0 \pm 0,4$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	$38,4 \pm 0,6$

(*) em solução ZnCl_2

Tabela 4.2

Entalpias de dissolução para M=Cd
em álcool etílico a 298 K

composto	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
CdCl_2	$- 7,2 \pm 0,1$
TPPO	$16,1 \pm 0,1$
TPPO (*)	$15,6 \pm 0,1$
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	$40,3 \pm 0,2$

(*) em solução de CdCl_2

Tabela 4.3

Entalpias de dissolução para M=Hg
em 1,4 dioxano a 298 K

composto	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
HgCl_2	$- 18,0 \pm 0,4$
TPPO	$16,3 \pm 0,04$
TPPO (*)	$16,6 \pm 0,1$
$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	$27,42 \pm 0,04$

(*) em solução de HgCl_2

Tabela 4.4

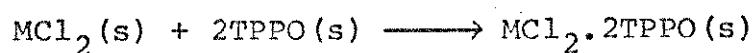
Entalpias de dissolução para M=Hg
1,2 dicloroetano a 298 K

composto	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
HgCl_2	$13,4 \pm 0,3$
TPPO	$16,2 \pm 0,4$
TPPO (*)	$15,2 \pm 0,3$
$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	$56,4 \pm 0,5$

(*) em solução de HgCl_2

Tabela 4.5

Entalpia da reação a 298 K



complexo	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	$-51,1 \pm 1,3$
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	$-16,3 \pm 0,3$
$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}^{(*)}$	$-12,3 \pm 0,4$
$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}^{(**)}$	$-12,6 \pm 0,8$

(*) as medidas foram feitas em 1,4 dioxano

(**) as medidas foram feitas em 1,2 dicloroetano

Tabela 4.6

Entalpia de interação: solução de
 TPPO + solução de $MCl_2 \longrightarrow$ solução
 do aduto a 298 K

MCl_2	solvente	$\Delta H/kJ\ mol^{-1}$
$ZnCl_2$	1,4 dioxano	- 2,3 $\pm$ 0,4
$CdCl_2$	alcool etílico	- 0,5 $\pm$ 0,2
$HgCl_2$	1,4 dioxano	- 0,3 $\pm$ 0,1
$HgCl_2$	1,2 dicloroetano	- 1,0 $\pm$ 0,5

Tabela 4.7

Entalpia padrão de formação dos
 complexos

complexos	$\Delta_f H^\ominus/kJ\ mol^{-1}$
$ZnCl_2 \cdot 2TPPO$	- 586,6 $\pm$ 50
$CdCl_2 \cdot 2TPPO$	- 528,3 $\pm$ 50
$HgCl_2 \cdot 2TPPO$	- 357,7 $\pm$ 50

Tabela 4.8

Entalpia padrão de formação

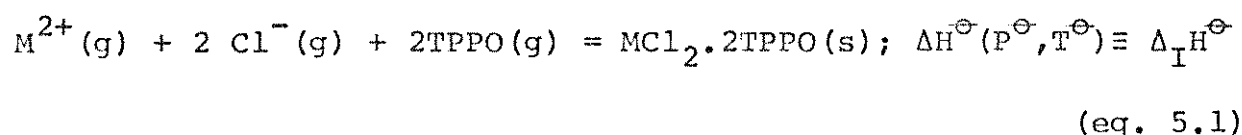
 $(\Delta_f H^\ominus)$

substância	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	ref.
$\text{ZnCl}_2(\text{s})$	- 415,05	(17)
$\text{CdCl}_2(\text{s})$	- 391,50	(17)
$\text{HgCl}_2(\text{s})$	- 224,3	(17)
TPPO	- (60,2 $\pm$ 25,1)	(18)

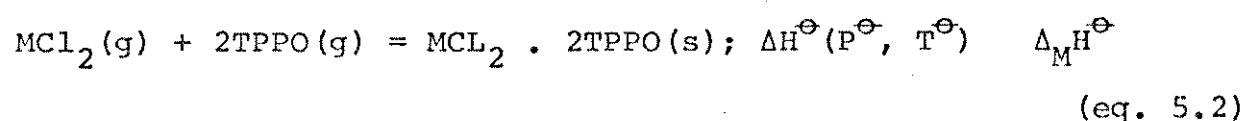
5. Entalpias Reticulares

Os adutos sólidos em estudo podem ser considerados sob dois pontos de vista: de um lado, o modelo do cristal iônico e do outro, o modelo do cristal molecular ou de Van der Waals. Definir-se-ão então duas "entalpias reticulares", cada uma correspondendo a um modelo:

"Entalpia reticular iônica" $\equiv \Delta_I H^\ominus$



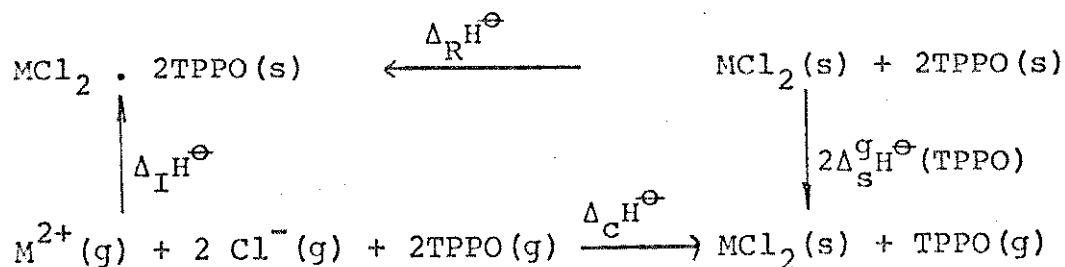
"Entalpia reticular de Van der Waals" $\equiv \Delta_M H^\ominus$



Em ambos os casos teremos sempre valores de ΔH negativos.

5.1. Cálculo de $\Delta_I H^\ominus$

O cálculo da "entalpia reticular iônica" foi feito através do ciclo termoquímico:



E então:

$$\Delta_I H^\ominus = \Delta_C H^\ominus - 2\Delta_S^g H^\ominus(\text{TPPO}) + \Delta_R H^\ominus \quad (\text{eq. 5.3})$$

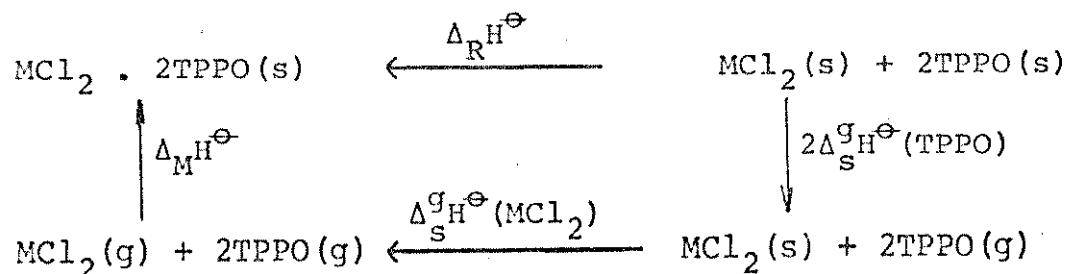
$\Delta_C H^\ominus$ é a "entalpia reticular" iônica do cloreto metálico. Seu cálculo será visto no item 5.3 e seus valores estão na tabela 5.5.

$\Delta_S^g H^\ominus$ é a "entalpia de sublimação" do TPPO a 298 K. Seu cálculo será visto no cap. 13 e seu valor está na tabela 5.4.

Na tabela 5.1 tem-se os valores de $\Delta_I H^\ominus$.

5.2. Cálculo de $\Delta_M H^\ominus$

O cálculo da "entalpia reticular de Van der Waals" foi feito através do ciclo:



E então:

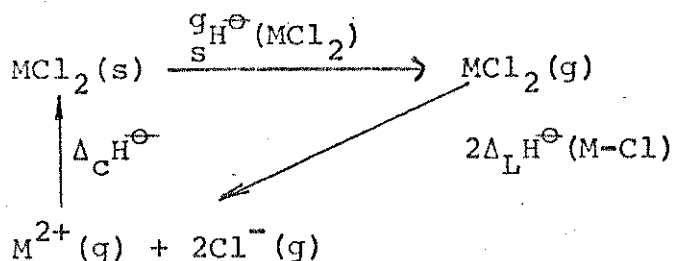
$$\Delta_M H^\ominus = \Delta_R H^\ominus - \Delta_S^g H^\ominus(\text{MCl}_2) - 2\Delta_S^g H^\ominus(\text{TPPO}) \quad (\text{eq. 5.4})$$

$\Delta_s^g H^\ominus$ é a entalpia de sublimação" do cloreto metálico a 298 K. Seus valores estão na tabela 5.4 e no cap. 12 estão os cálculos e alguns comentários.

Na tabela 5.2 tem-se os valores de $\Delta_M H^\ominus$

5.3. Cálculo de $\Delta_C H^\ominus$

A "entalpia reticular iônica" do haleto metálico foi calculada através do ciclo:



Donde:

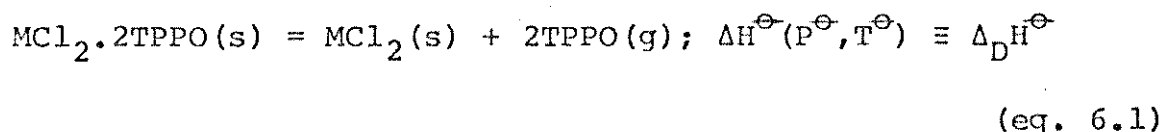
$$\Delta_C H^\ominus = - 2\Delta_L H^\ominus(\text{M-Cl}) - \Delta_s^g H^\ominus(\text{MCl}_2) \quad (\text{eq. 5.5})$$

$\Delta_L H^\ominus(\text{M-Cl})$ é a "entalpia média da dissociação heterolítica da ligação metal-cloro" e seus valores encontram-se na tabela 5.3.

Na tabela 5.5 tem-se os valores de $\Delta_C H^\ominus$.

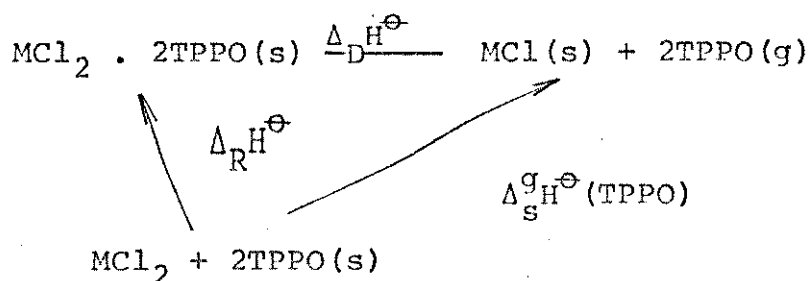
6. Entalpia de Decomposição

Podemos definir também a "entalpia de decomposição" ($\Delta_D H^\ominus$) como a variação de entalpia no processo:



Esta grandeza tem sido também usada no estudo de adutos en-

tre sais e ligantes neutros (23). No caso de sais não voláteis $\Delta_D H^\ominus$ é acessível experimentalmente através de medidas calorimétricas exploratórias diferenciais ("DSC"), o que não é o caso dos cloretos estudados. $\Delta_D H^\ominus$ foi então calculado através do ciclo:



Sendo:

$$\Delta_D H^\ominus = -\Delta_R H^\ominus + \Delta_S^g H^\ominus(\text{TPPO}) \quad (\text{eq. 6.2})$$

Os resultados estão na tabela 6.1.

Tabela 5.1

Entalpia reticular iônica ($\Delta_I H^\ominus$)

Aduto	$\Delta_I H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
ZnCl ₂ ·2TPPO	- 2805
CdCl ₂ ·2TPPO	- 2554
HgCl ₂ ·2TPPO	- 2730

Tabela 5.2

Entalpia reticular de Van der Waals ($\Delta_M H^\ominus$)

Aduto	$\Delta_M H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	- 332
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	- 320
$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	- 227

Tabela 5.3

Entalpia média de dissociação heterolítica da ligação M-Cl ($\Delta_L H^\ominus(\text{M-Cl})$) (24)

Cloreto	$\Delta_L H^\ominus(\text{M-Cl}) / \text{kJ mol}^{-1}$
ZnCl_2	1293
CdCl_2	1183
HgCl_2	1283

Tabela 5.4Entalpias de sublimação ($\Delta_S^g H^\circ$)

Substância	$\Delta_S^g H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	ref.
ZnCl_2	148,9	
CdCl_2	172,4	(25)
HgCl_2	83,3	(25)
TPPO	66,0	

Tabela 5.5Entalpia Reticular iônica do cloreto
metálico ($\Delta_C H^\circ$)

Cloreto	$\Delta_D H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
ZnCl_2	2622
CdCl_2	2405
HgCl_2	2586

Tabela 6.1Entalpia de decomposição ($\Delta_D H^\ominus$)

Aduto	$\Delta_D H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	117
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	82
$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	78

PARTE EXPERIMENTAL7. Preparação e purificação das substâncias7.1. Preparação do cloreto de zinco

O cloreto de zinco (Carlo-Erba) apresenta uma série de impurezas, principalmente oxi-cloretos, que afetam as medidas calorimétricas. O efeito térmico total, ou melhor, a variação de entalpia observada (Q_{obs}) da dissolução de um sólido (ou de uma reação química, diluição, etc.) está relacionado com o número de moles das espécies i que se dissolvem e com as entalpias de dissolução destas mesmas espécies pela equação:

$$Q_{\text{obs}} = \sum_{i=1}^n n_i \Delta_i H \quad (\text{eq. 7.1})$$

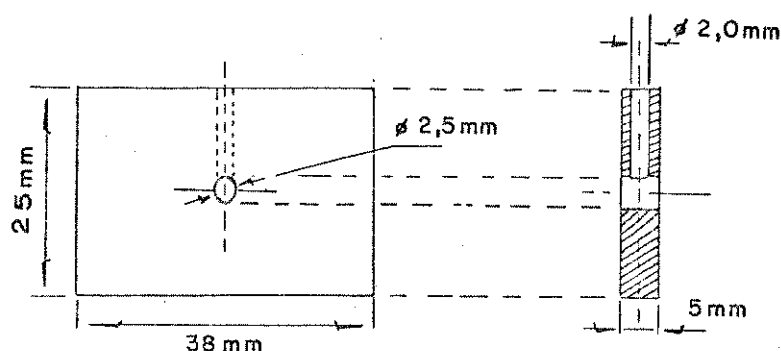
Como em geral a entalpia de dissolução desta impureza

não é conhecida (e as vezes a sua natureza ou sua composição química), então não é possível determinar a contribuição do efeito térmico da dissolução desta impureza, para o efeito térmico total. Portanto as medidas calorimétricas devem ser efetuadas com substâncias quimicamente puras.

Em uma primeira tentativa da purificação de ZnCl_2 , o mesmo foi dissolvido em 1,4 dioxano previamente tratado com sódio metálico e destilado. Observou-se pela turbidez da solução que as impurezas (principalmente oxi-cloretos, ~2%, conforme especificação do fabricante) não se dissolviam. Esta foi então filtrada em uma placa de vidro sinterizado, em atmosfera anidra e o 1,4 dioxano foi evaporado a vácuo até a formação de um sólido branco deliquescente. Efetuou-se a análise química do zinco no sólido (titulação com EDTA usando hexamina e xilenol-orange como indicador(26) e os resultados revelaram 30,4% de zinco, indicando a presença de dioxano no sólido (47,97% de zinco para o ZnCl_2). Obteve-se um espectro infra-vermelho (Perkin-Elmer, modelo 180) do solvente puro e do sólido e notou-se que o 1,4 dioxano estava ligado ao cloreto de zinco. Colocou-se o sólido em um tubo capilar (selado) e este foi colocado em um bloco de cobre com dois orifícios em ângulo reto, conforme figura 7.1, e este foi aquecido no aparelho de ponto de fusão (Kofler).

Figura 7.1

Placa de cobre e tubo capilar
para medida do ponto de fusão



Notou-se que o sólido decompõe-se a $(157-158)^{\circ}\text{C}$ com formação de líquido na extremidade fria do capilar.

Tendo em vista que o método de purificação do cloreto de zinco com 1,4 dioxano não apresentaria resultados satisfatórios devido a formação do complexo, resolveu-se reagir zinco metálico com ácido clorídrico gasoso de acordo com Hamilton e Butler(27) em éter (seco), a fim de obter o cloreto de zinco anidro. A dificuldade apresentada neste método foi a eliminação do ácido clorídrico por destilação, pois o mesmo é bastante solúvel na solução etérica. Colocou-se então um excesso de zinco metálico, que é facilmente eliminado por filtração (com filtro de vidro sinterizado em atmosfera de nitrogênio).

Evaporou-se a vácuo o filtrado, inicialmente a temperatura ambiente e depois a 150°C e observou-se a formação de um sólido branco deliquescente. A análise química do zinco e do

cloreto (titulação potenciométrica com prata (28)) no sólido apresentou os resultados da tabela 7.1.

Tabela 7.1

Análise química de zinco e de cloreto no sólido obtido pela reação de Zn^0 com HCl gasoso em fase etérica.

massa da amostra (mg)	<u>% em massa de Zinco</u>		<u>% em massa de Cloreto</u>	
	encontrada	calculada p/ $ZnCl_2$	encontrada	calculada p/ $ZnCl_2$
9,39	47,5	47,97	-	-
12,45	47,35		-	-
19,53	-	-	50,98	52,03
20,45	-		52,07	

7.2. Purificação do cloreto de cádmio

A purificação do cloreto de cádmio foi feita de acordo com Christov (29). Aproximadamente 3,0 gramas de $CdCl_2 \cdot 2 \frac{1}{2} H_2O$ (Carlo Erba) foram tratadas com 20 ml de cloreto de acetila a temperatura ambiente. O tratamento durou aproximadamente doze horas com agitação contínua. O excesso de cloreto de acetila foi removido por filtração a vácuo com placa porosa.

O sólido foi seco a vácuo e o resultado da análise química consta na tabela 7.2.

Tabela 7.2

Análise química de cádmio e de cloreto
no sólido obtido pelo tratamento de
 $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ com cloreto de acetila

massa da amostra (mg)	<u>% em massa de Cádmio</u>		<u>% em massa de Cloreto</u>	
	encontrada	calculada p/ CdCl_2	encontrada	calculada p/ CdCl_2
39,1	60,9	61,32	-	-
25,32	61,5			
32,15	-	-	38,1	38,68
28,73	-	-	38,3	

7.3. Preparação do trifenilfosfinóxido

O trifenilfosfinóxido foi preparado de acordo com Michaelis e Von Saden (30). 26,2 g (~0,1 mol) de trifenilfosfina (TPP) (Fluka) e 16,0 g de bromo (~0,1 mol) foram dissolvidas em benzeno. As duas soluções foram esfriadas a 0°C e a solução de bromo foi adicionada à de TPP. Formou-se um precipitado amarelo alaranjado o qual fumeja ao ar. Filtrou-se, lavou-se com benzeno e depois com éter de petróleo. Tratou-se o precipitado

com 50 ml de água contendo 8 gramas de hidróxido de sódio. Aqueceu-se com agitação até a fervura e notou-se a formação de um sólido branco. O rendimento foi quantitativo. Recristalizou-se com uma solução de acetato de etila e éter de petróleo. P.F. = 156-157°C (a literatura (30) indica P.F. = 153,5°C e P.E. = 360°C).

7.4. Preparação dos complexos entre MCl_2 e TPPO

Os complexos foram preparados dissolvendo-se o cloreto metálico ou seu hidrato em proporções estequiométricas com TPPO (1:2), em solventes adequados.

7.4.1 $ZnCl_2 \cdot 2TPPO$

Feita de acordo com Pickard e Kenyon (31). Para a preparação deste complexo não foi necessário utilizar o cloreto de zinco purificado conforme descrito anteriormente. O solvente utilizado foi o álcool etílico e o complexo formou-se imediatamente; para a recristalização utilizou-se o 1,4 dioxano.

P.F. = 230-231°C (a literatura (31) indica P.F. = 229-230°C).

7.4.2 $HgCl_2 \cdot 2TPPO$

Feita segundo Lindqvist e Olofsson (32). O cloreto de mercúrio (Merck) foi usado sem nenhuma purificação. Na preparação deste complexo utilizou-se o 1,2 dicloroetano como solvente. A formação dos cristais ocorrem a baixa temperatura (~0°C) durante aproximadamente 15 dias.

P.F. = 125-126°C (a literatura (32) indica P.F. = 126°C).

7.4.3 $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$

Frazer, Gerrard e Twaits (8) utilizaram nesta preparação o $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e como solvente a acetona. Nosso sal de partida foi o $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ e provavelmente existe algumas diferenças na técnica de preparação, utilizando um ou outro hidrato.

Como o $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ não se dissolve em acetona seca, adicionou-se água até que a dissolução ocorresse. Após a adição da solução de cloreto de cádmio à solução de TPPO foi feito o refluxo e em intervalos de tempo evaporava-se uma parte do solvente (a água e a acetona formam uma mistura azeotrópica e o destilado apresenta uma maior proporção em água), utilizando-se um condensador de destilação adaptado em uma das bocas do balão e adicionava-se acetona seca equivalente ao volume do solvente que destilava. Esta operação é necessária para poder eliminar a água presente na solução (a um mínimo necessário para poder permitir a dissolução do $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) que dificulta a formação do aduto. Após o refluxo colocou-se a solução no congelador (-0°C) e após alguns dias observou-se a formação de cristais.

P.F. = $172-173^\circ\text{C}$ (a literatura (8) indica P.F. = 173°C)

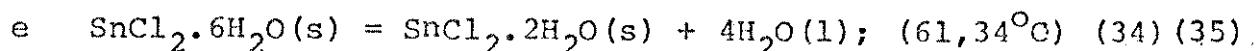
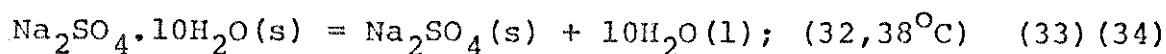
Antes de se fazer a preparação pelo método acima, simplesmente adicionou-se uma solução acetona-água ou uma solução metanólica de $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ à solução de TPPO em acetona ou metanol. Após o refluxo e alguns dias no congelador observou-se a formação de cristais. Este não fundia a 173°C mas apenas mudava de uma estrutura cristalina para uma estrutura amorfa, observável pelo sistema de luz polarizada do microscópio. Aumentan-

do-se a temperatura até 350°C não se observou a fusão do mesmo.

8. Calibração dos aparelhos

8.1. Temperatura do termostato do Calorímetro

O termostato do sistema calorimétrico LKB 8700 foi ajustado a uma temperatura de $(25,04 \pm 0,02)^{\circ}\text{C}$. Este ajuste foi feito usando-se dois termômetros de mercúrio (faixa de $0-50^{\circ}\text{C}$, escala de $0,1^{\circ}\text{C}$, permitindo uma leitura de $0,01^{\circ}\text{C}$ com uma lupa). O primeiro termômetro (Jumo) foi aferido no laboratório - usando-se como "pontos fixos" os sistemas:

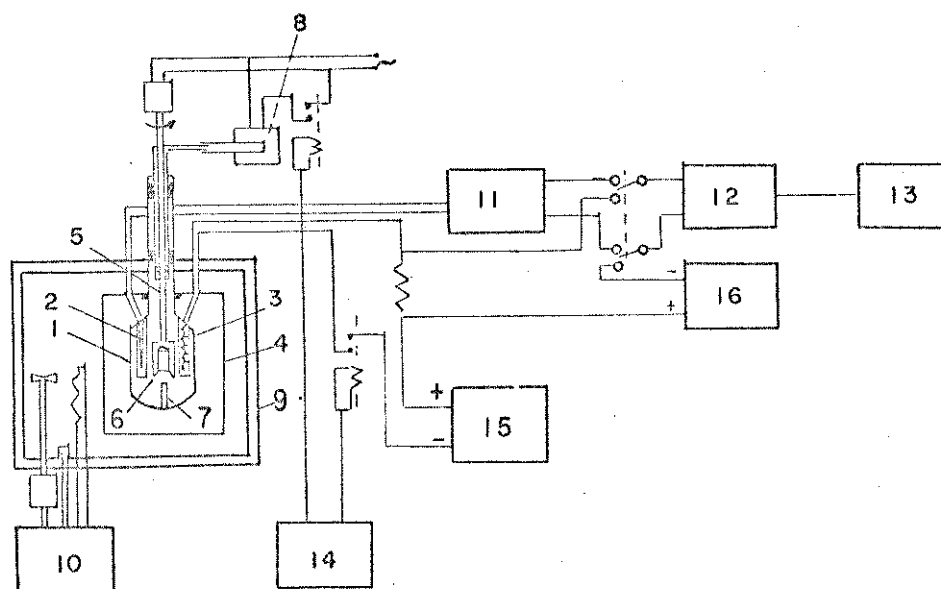


O segundo termômetro foi fornecido pelo fabricante (Lombik-Budapest) com certificado de aferição. Para fins práticos a temperatura será referida como 25°C a 298 K.

8.2. Medidas dos efeitos térmicos na calorimetria em solução

As medidas dos efeitos térmicos nas titulações calorimétricas foram feitas no sistema calorimétrico "LKB-8700", cujo diagrama de blocos é mostrado na figura 8.1.

Figura 8.1



O vaso calorimétrico 1 (vidro de borossilicato), o qual contém um termistor 2 e um resistor de aquecimento de 50Ω 3 é ligado ao topo do recipiente do calorímetro 4 feito de bronze cromado. Dentro do vaso calorimétrico há um agitador de ouro 5 em cujas hélices 6 pode ser encaixada a ampola de vidro contendo a substância. O vaso contém um volume de 100 ml, e a reação é iniciada pela quebra da ampola contra a extremidade de safira 7 ligada ao fundo do vaso; esta quebra pode ser efetuada manualmente ou automaticamente usando o dispositivo especial 8 para abaixar o agitador.

O recipiente de bronze cromado 4 é mergulhado no termostato contendo água 9 cuja temperatura pode ser mantida constante a $0,001^{\circ}\text{C}$ por vários dias (35). Esta estabilidade é obtida

da pelo controlador proporcional 10 e também usando um outro termostato externo a 24°C (Heto, mod. Hetotherm), não mostrado no esquema, cuja temperatura é controlada independentemente e pré-termostatizada também por um outro termostato com unidade de refrigeração, a 18°C (Braun, mod. "Frigomix").

O termistor 2 (~ 2000 Ohms, coeficiente de temperatura de $\sim 80 \text{ Ohm K}^{-1}$ a 298K) é ligado a um dos braços da ponte de Wheatstone 11 (seis décadas, $0,01$ a $6111,11 \Omega$), 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 resistor 3, cronômetro eletrônico 14 e uma fonte de corrente 15 (mais estável do que $1:50000$, potência de saída regulável entre 20 a 500 mW (35)). A medida da resistência de 3 é feita pelo potenciômetro 16 (intervalo $0,99000$ a $1,01199 \text{ V}$, precisão $1:50000$ (36)).

8.3. Calibração do calorímetro

Os calorímetros utilizados para a medida de entalpia de dissolução de um sólido em um líquido são calibrados eletricamente. Entretanto é conveniente testar a exatidão e a reprodutibilidade desta calibração elétrica pela dissolução de um sólido em um líquido na qual a entalpia de dissolução tenha sido bem estabelecida. A "International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC) (37) recomenda a dissolução de tris(hidroximetil)aminometano, "THAM", $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, em uma solução $0,1 \text{ M}$ de

HCl ou 0,05 M de NaOH.

O THAM (RPE - Carlo-Erba) foi seco a vácuo e sua pureza determinada por titulação potenciométrica com HCl 0,0998M (usando eletrodo de vidro combinado Metrohm), mostrando-se ser 99,86% molar.

A tabela 8.1 apresenta os resultados da entalpia de solução do THAM obtido experimentalmente considerando que as impurezas da amostra de THAM (0,14% molar) fossem calorimetricamente inertes (água ocluída, por exemplo (38)) e a tabela 8.2 apresenta os valores encontrados na literatura.

Tabela 8.1

Resultados experimentais para a entalpia
de soluções do THAM em 100 ml de HCl
0,0998M a 298 K

m [THAM]/mg	Q _{obs} /J	- ΔH/kJ mol ⁻¹
39,54	9,7	29,80
31,42	7,743	29,93
30,03	7,281	29,45
28,78	6,995	29,52
27,47	6,66	29,47
		29,63 ± 0,21
		(desvio padrão < 1%)

Tabela 8.2

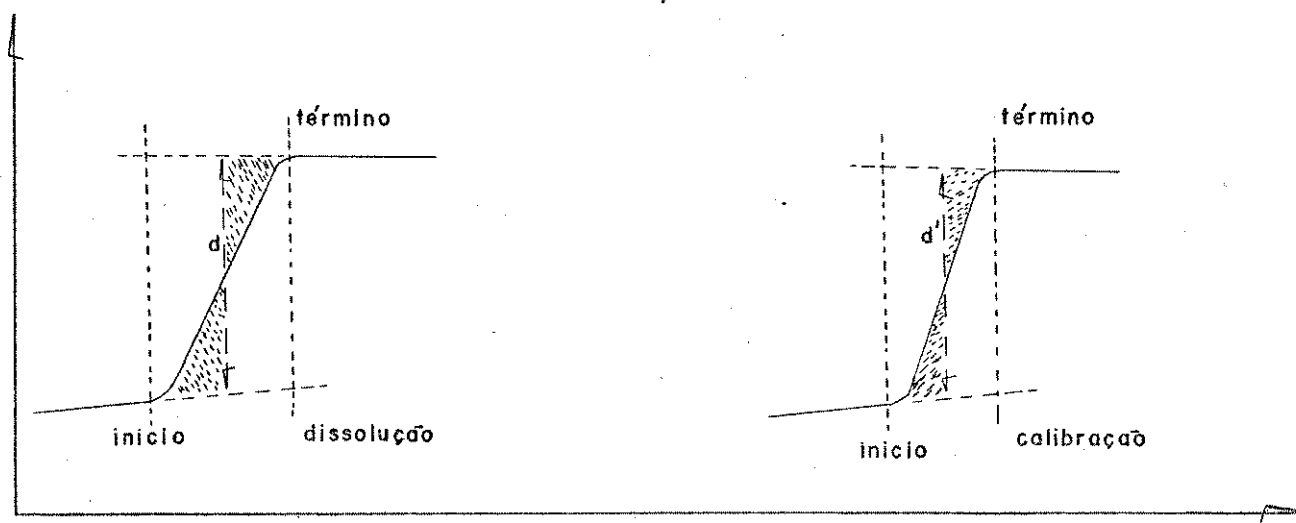
Valores encontrados na literatura da entalpia de solução do THAM em 100 ml de HCl 0,1 M a 298 K

Autor	- $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	Referência
Irving e Wadsö	$29,723 \pm 0,016$	(39)
Sunner e Wadsö	29,752 0,004	(40)
Ojelund e Wadsö	29,757 0,008	(41)
Hill, Ojelund e Wadsö	29,744 0,003	(42)
Vanderzee e King	29,748 0,016	(43)
Curnutt	29,773 0,016	(44)
Gunn*	29,736 0,003	(45)
valor médio	29,748	

* O valor obtido por Gunn é o recomendado pela IUPAC (37).

8.4. Cálculo de ΔH na dissolução dos sólidos

As figuras 1, 2 e 3 mostram a dissolução do THAM, TPPO e $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$ e as respectivas calibrações elétricas. O cálculo do efeito térmico na dissolução dos sólidos foi feito de acordo com o método de Dickinson (36,46). Considere a curva entalpia (ou temperatura) x tempo no processo de dissolução e calibração elétrica:



Pela geometria das figuras observa-se que os deslocamentos d ou d' , proporcionais à variação de temperatura são tomados quando as duas áreas (do lado direito e esquerdo das linhas d e d') são iguais. Isto foi obtido através de um planímetro, fazendo-se a medida das áreas em cada processo de dissolução e da calibração elétrica.

Passando-se uma corrente i em um intervalo de tempo t no resistor de calibração de resistência R , o efeito Joule dissipado na mesma será de:

$$Q_{\text{calib}} = Ri^2t \quad (\text{eq. 8.1})$$

Este efeito Joule provocou um deslocamento d' no registrador; um deslocamento d na dissolução do sólido corresponderá ao efeito térmico:

$$Q_{\text{obs}} = \frac{d}{d'} Ri^2t \quad (\text{eq. 8.2})$$

Desta maneira a escala do registrador fica "calibrada diretamente

te em entalpia".

Pela equação 7.1

$$Q_{\text{obs}} = \sum_{i=1}^j n_i \Delta_i H \quad (\text{eq. 7.1})$$

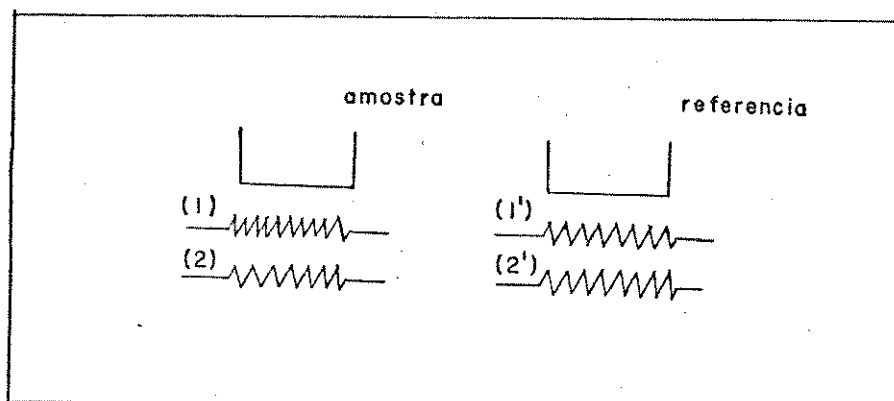
e quando apenas uma espécie se dissolve, tem-se:

$$Q_{\text{obs}} = n\Delta H \quad (\text{eq. 8.3})$$

A expressão acima é a equação de uma reta se ΔH for constante. Construiu-se gráficos do efeito térmico observado contra o número de moles do sólido dissolvido (vide gráficos 14.1 e 14.15) onde pode ser observado a linearidade dos pontos experimentais. As entalpias de solução, bem como as estimativas de seus desvios padrões foram calculados pelo método dos mínimos quadrados (60) usando-se uma calculadora programável Hewlett-Packard mod. 9820 A.

8.5. Medida da entalpia de fusão e da capacidade calorífica do trifenilfosfinóxido

A entalpia de fusão e a capacidade calorífica do TPPO (necessárias para o cálculo da entalpia de sublimação do TPPO, vide item 13, parte experimental) foram obtidas no calorímetro exploratório diferencial ("Differential Scanning Calorimeter") modelo DSC-2, Perkin-Elmer, cujo diagrama é mostrado na figura 8.2 (47).

Figura 8.2

A amostra e a referência são colocadas num recipiente com fluxo nitrogênico e igualmente aquecidas pelas resistências 2 e 2', de acordo com um programa linear. Qualquer efeito que se produza na amostra que envolva absorção de energia, implica numa diferença de temperatura entre esta e a referência (detectada pelas resistências sensoras 1 e 1'). Esta diferença é então compensada com uma maior potência elétrica fornecida à resistência de aquecimento e portanto maior potência térmica, tal que a diferença de temperatura seja novamente nula ("mutatis mutandi" para emissão de energia). O aparelho registra então a curva correspondente à derivada de potência elétrica fornecida.

8.5.1 Cálculo da entalpia de fusão do trifenilfosfinóxido.

A figura 4 mostra a fusão do TPPO e do Índio usado como padrão de fusão (47). A entalpia de fusão é diretamente proporcional à área sobre o pico de transição da figura 4 e conhecendo-se a entalpia de fusão do Índio aquela do TPPO é dada pela expressão (15):

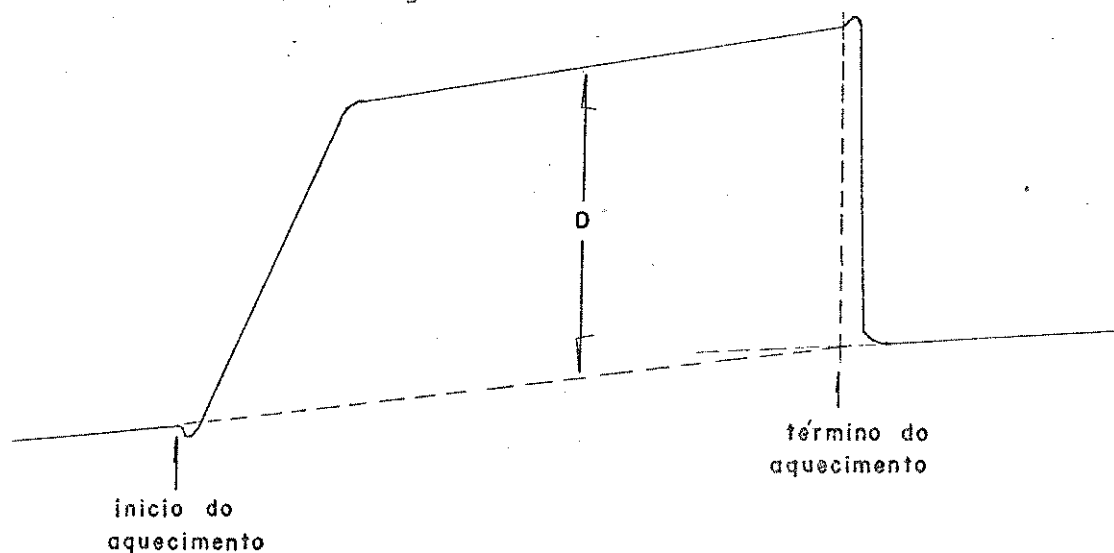
$$\Delta_f H |TPPO| = \Delta_f H |Indio| \times \frac{m_{Indio}}{m_{TPPO}} \times \frac{A_{TPPO}}{A_{Indio}} \quad (\text{eq.8.4})$$

onde: m = massa da amostra de Indio ou TPPO

A = Área sobre o pico de transição do TPPO ou do Indio.

8.5.2 Cálculo da capacidade calorífica

A figura 5 mostra os termogramas característicos da capacidade calorífica do TPPO e da safira utilizada como padrão (47). Sobre estes dois termogramas extrapolou-se a linha base como é mostrado na figura:



Selecionou-se uma temperatura média no intervalo de aquecimento (350-400 K para o TPPO sólido e 440-490 K para o TPPO líquido) e obteve-se o deslocamento D do TPPO ou da safira. A capacidade calorífica do TPPO, $C_p |TPPO|$ foi obtida através da expressão:

$$C_p |TPPO| = \frac{m_{safira}}{m_{TPPO}} \times \frac{D_{TPPO}}{D_{safira}} \times C_p |safira| \quad (\text{eq. 8.5})$$

onde: m = massa da amostra ou da safira

D = deslocamento do TPPO ou da safira

$C_p[\text{safira}]$ = capacidade calorífica da safira, obtida através de Ginnings e Furukawa (48).

9. Espectro infravermelho do trifenilfosfinóxido e dos complexos

O espectro infra-vermelho do TPPO e de seus complexos foram obtidos no aparelho "Perkin-Elmer", modelo 180, utilizando-se celas com janela de NaCl e emulsão em óleo mineral ("Nujol"). Na calibração da frequência usou-se como referência o poliestireno. A tabela 9.1 apresenta os resultados obtidos, bem como aqueles encontrados na literatura. Adotou-se no caso de haver desdobramento da banda, o critério de Cotton e colaboradores (7) de se considerar o valor médio.

Os espectros estão no cap. 14.

Tabela 9.1

Frequência de estiramento da ligação "P-O"
no TPPO e nos complexos $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}(\text{TPPO}) - \bar{\nu}(\text{aduto})$

composto	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Literatura $\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
TPPO	1188		
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	1154	34	33 (49)
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	1175	13	14 (8)
$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	1160	28	25 (32)

10. Espectro de massa do trifenilfosfinóxido e de seus complexos

O espectro de massa dos complexos de zinco e cádmio foram obtidos no espectrôgrafo Finnigan 1015 S/L e o complexo de mercúrio no espectrôgrafo Varian-Mat 311-A. Os espectros de massa dos complexos foram obtidos a temperaturas abaixo e acima de seus pontos de fusão.

Os espectros estão no cap. 14.

11. Termogravimetria e análise termogravimétrica

Na determinação termogravimétrica utilizou-se a termo-balança "Perkin-Elmer TGS-1" e na análise térmica diferencial foi utilizado o aparelho "Delta-Therm", no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Na tabela 11.1 estão resumidos os P.F. e P.E. dos compostos envolvidos e seus adutos. As curvas estão no cap. 14.

Tabela 11.1

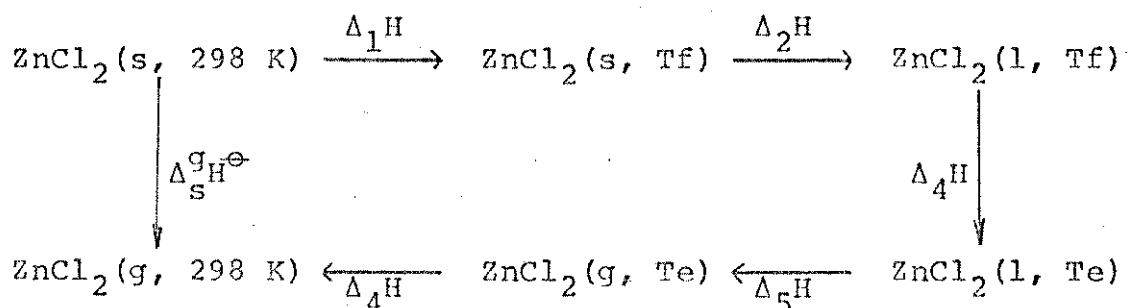
Pontos de fusão e ebulição

Composto	PF/°C	PE/°C	Ref.
ZnCl ₂	283	732	(33)
CdCl ₂	568	960	(33)
HgCl ₂	276	302	(33)
TPPO	151	360	(30)
ZnCl ₂ .2TPPO	230		
CdCl ₂ .2TPPO	172		
HgCl ₂ .2TPPO	125		

12. Entalpia de sublimação dos cloretos metálicos

As entalpias de sublimação dos cloretos metálicos foram tabeladas por Kubaschewski, Evans e Alcock (KEA) (24). Mais recentemente, Barin e Knache (BK) (50) publicaram tabelas de propriedades termodinâmicas, onde revisaram muitos dados e cálculos existentes na literatura.

No caso do CdCl_2 e do HgCl_2 os dados de BK são os mesmos de KEA, porém para o ZnCl_2 há um novo valor da capacidade calorífica molar do gás. Recalculamos então a $\Delta_S^{\text{gH}^\ominus}(\text{ZnCl}_2)$, com base nos dados de BK, usando-se o ciclo:



Tem-se então:

$$\Delta_S^{\text{gH}^\ominus} = \Delta_1\text{H} + \Delta_2\text{H} + \Delta_3\text{H} + \Delta_4\text{H} \quad (\text{eq. 12.1})$$

Sendo que:

Tf = temperatura de fusão = 591 K

Te = temperatura de ebulição = 1005 K

$$\Delta_1\text{H} = 20,761 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_2\text{H} = 10,25 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_3\text{H} = 41,750 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_4\text{H} = 119,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_5 H = \int_{1005 \text{ K}}^{298 \text{ K}} C_p(g) dT = \int_{1005 \text{ K}}^{298 \text{ K}} (60,3 + 8 \times 10^{-2} T) dT = -43,1 \text{ kJmol}^{-1}$$

Então $\Delta_S^g H^\ominus = 148,9 \text{ kJmol}^{-1}$, enquanto que o valor tabelado por KEA é $159,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Na tabela 5.4 encontra-se os valores de entalpia de sublimação usados nos cálculos

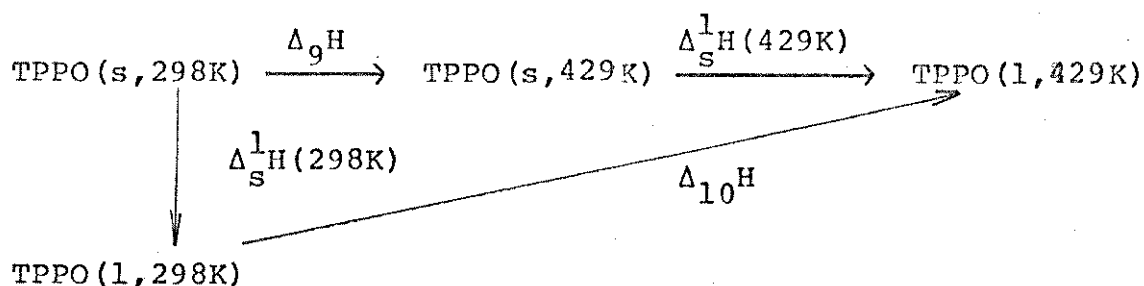
13. Entalpia de sublimação do trifenilfosfinóxido

A entalpia de sublimação do trifenilfosfinóxido foi avaliada por Bedford e Mortimer (22) a partir das temperaturas de fusão e vaporização. Os autores encontraram um valor de $80,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ mas não apresentaram e não discutiram o método de cálculo empregado.

Avaliamos a entalpia de sublimação do TPPO a 298 K por um método diferente (obtendo-se também um resultado diferente) daquele empregado por Bedford e Mortimer. Nosso cálculo baseou-se na entalpia de fusão e na entalpia de vaporização do TPPO a 298 K:

$$\Delta_S^g H | \text{TPPO}, 298\text{K} | = \Delta_S^l H | \text{TPPO}, 298\text{K} | + \Delta_l^g H | \text{TPPO}, 298\text{K} | \quad (\text{eq. 13.1})$$

A entalpia de fusão do TPPO a 298 K, $\Delta_S^l H | \text{TPPO}, 298\text{K} |$ foi calculada a partir do ciclo termodinâmico abaixo:



$$E: \Delta_S^1 H(298K) = \Delta_9 H + \Delta_S^1 H(429K) - \Delta_{10} H \quad (\text{eq. 13.2})$$

sendo que:

$$\Delta_9 H = \int_{298}^{429} C_p(TPPO, s) dT$$

$$\Delta_{10} H = \int_{298}^{429} C_p(TPPO, l) dT$$

Os valores médios de $C_p(s)$ e $C_p(l)$ e a entalpia de fusão a 429 K foram obtidos experimentalmente em um calorímetro diferencial exploratório (vide item 8.5).

A entalpia de vaporização do TPPO a 298 K foi estimada por dois métodos diferentes mas que se baseiam nas constantes críticas. Em um dos métodos utilizou-se as equações de Watson, descritas por Janz (51); no outro utilizou-se a equação de Riedel-Planck-Miller, descrita por Reid e Sherwood (52).

A relação entre a entalpia de vaporização e a temperatura de vaporização na equação de Watson é dada por:

$$\Delta_1^g H(T_v) = 0,95 R.B. T_v/T_v - 43 \quad (\text{eq. 13.3})$$

onde:

$\Delta_1^g H(T_v)$ = 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 avaliada a partir do conhecimento da pressão de vapor a duas temperaturas pela equação de Watson:

$$B = \ln(p_2/p_1) / \left[\frac{1}{(T_1-43)} - \frac{1}{(T_2-43)} \right] \quad (\text{eq. 13.4})$$

Utilizou-se a pressão crítica e a temperatura crítica para o cálculo de B na equação 13.4. A avaliação destas é descrita adiante.

A equação de Riedel-Planck-Miller é:

$$\Delta_1^g H(T_v) = 2,303 G R T_c \Delta Z_v \left[1 + T_{vr}^2 + K' (1 + 2 T_{vr}) \right] \quad (\text{eq. 13.5})$$

onde:

T_c = temperatura crítica

T_{vr} = temperatura reduzida na temperatura de vaporização

$G = 0,2471 + 0,1965 a$

$K' = c/2,3036 - (1 + T_{vr})$

$\Delta Z_v \approx 1 - 0,97/P_c T_{vr}$

De acordo com Reid e Sherwood (52), a equação de Riedel-Planck-Miller é bastante precisa, com uma porcentagem de erro no intervalo (1-3)%. Uma comparação entre os valores experimentais e os valores calculados pela equação 13.5, para 85 compostos, ofereceu um erro médio de 1,7%.

A entalpia de vaporização do TPPO a 298 K foi obtido através da equação 13.6 de Watson:

$$\frac{\Delta_1^g H_2}{\Delta_1^g H_1} = \left[\frac{1 - Tr_2}{1 - Tr_1} \right]^{0,38} \quad (\text{eq. 13.6})$$

onde Tr_1 e Tr_2 são as temperaturas reduzidas a T_1 e T_2 respecti-

vamente. De acordo com Reid e Sherwood (51), um estudo detalhado em 33 hidrocarbonetos mostrou que a correlação de Watson (eq. 13.6) 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 . O erro médio encontrado foi de aproximadamente 1,2%.

A temperatura crítica e a pressão crítica necessárias para o cálculo da entalpia de vaporização, foram obtidas a partir das equações de Meissner e Redding, que de acordo com Janz (51) e Gold (53), oferecem bons resultados:

$$T_c = 1,41 T_v + 66 - r (0,383 T_v - 93) \quad (\text{eq. 13.7})$$

$$P_c = \frac{20,8 T_c}{(V_c - 8)} \quad (\text{eq. 13.8})$$

A constante r é a razão de átomos de carbono não cíclicos pelo número total de átomos de carbono no composto. O volume crítico foi calculado pelo número do parachor:

$$V_c = (0,377 \bar{P} + 11,0)^{1,25} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (\text{eq. 13.9})$$

A constante $\bar{P}$ é o valor do parachor para o composto. Este é uma propriedade aditiva e pode ser estimado pelo somatório de contribuições atômicas e estruturais.

A entalpia de vaporização calculada pelos dois métodos (eq. 13.3 de Watson e 13.5 de Riedel-Planck-Miller) diferem em ~5%. Como estas equações dependem das constantes críticas, procurou-se variar estas para se observar a variação em $\Delta_v H$. Uma variação de 5% em T_c e V_c provocou uma variação de 8% e 3% na entalpia de vaporização calculada pelas equações de Watson e Riedel-

-Planck-Miller respectivamente. Como esta ultima equação é menos sensível as variações das constantes críticas resolveu-se adotar o valor calculado pela mesma.

As tabelas abaixo apresentam os dados para o cálculo da entalpia de sublimação do trifenilfosfinóxido.

Tabela 13.1

Capacidade calorífica média do
TPPO sólido no intervalo 350-400K

m TPPO/mg	$C_p(\text{TPPO}) \times 10^{-2} / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
6,654	4,807
6,278	4,652
5,179	4,588

$$C_p \text{ médio} = (4,7 \pm 0,1) \times 10^2 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

Tabela 13.2

Capacidade calorífica do TPPO líquido em função da temperatura

T/K	$C_p \text{ TPPO} \times 10^{-2} / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
460	5,83
470	5,84
480	5,84
490	<u>5,84</u>

$$C_p \text{ médio} = 5,84 \times 10^2 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

Tabela 13.3

Entalpia de fusão do TPPO a 429 K

m TPPO/mg	$\Delta_S^L H / \text{kJ mol}^{-1}$
3,521	23,3
3,376	24,2
3,27	24,0
3,19	23,5
	$(23,8 \pm 0,4) \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 13.4

Entalpia de vaporização do TPPO

$\bar{P} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$V_c / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	P_c / atm
627,7	982,4	958,5

$\Delta_1^g H / \text{kJ mol}^{-1}$

T/K	Eq. Watson (eq. 13.3)	Eq. Riedel-Planck-Miller (eq. 13.5)
633	45,8,	43,7
298	59,9	57,2

Tabela 13.5

Entalpia de fusão do TPPO a 298 K

$\Delta_g H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{10} H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_S^1 H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
61,6	76,5	8,8

14. Dados experimentais das determinações calorimétricas em soluções e outros

As tabelas 14.1 a 14.15 e os gráficos 14.1 a 14.15, apresentam os dados experimentais das determinações calorimétricas em solução.

Tabela 14.1

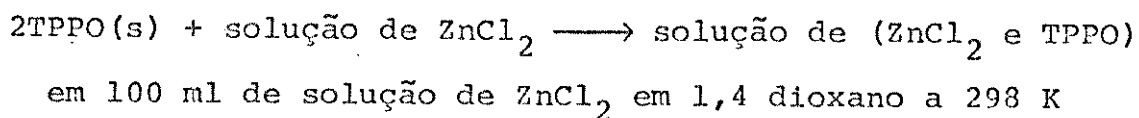
Efeito térmico do processo: $\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \text{solv.} \rightarrow \text{solução de ZnCl}_2$ em 100 ml de 1,4 dioxano a 298 K

massa de ZnCl_2 (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{obs} (J)
9,025	6,623	- 2,764
7,648	5,612	- 2,187
5,319	3,903	- 1,693
3,715	2,726	- 1,072
3,055	2,242	- 0,8354
1,329	0,9752	- 0,3746

* vide gráfico 14.1

Tabela 14.2

Efeito térmico do processo:

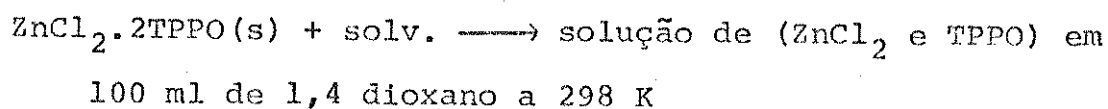


m_{ZnCl_2} (mg)	$n_{\text{ZnCl}_2} \times 10^5$ (moles)	m_{TPPO} (mg)	$n_{\text{TPPO}} \times 10^5$ (moles)	Q_{obs} (J)
9,025	6,623	36,80	13,22	1,759
7,648	5,612	31,18	11,2	1,587
5,319	3,903	21,81	7,837	1,172
3,715	2,726	15,36	5,519	0,7917
3,055	2,242	12,24	4,398	0,6876
1,329	0,9752	5,53	1,987	0,3753

* vide gráfico 14.2

Tabela 14.3

Efeito térmico do processo:



m complexo (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{obs} (J)
43,64	6,298	2,356
29,82	4,304	1,627
24,60	3,551	1,399
23,67	3,416	1,349
17,48	2,523	0,9776
12,24	1,767	0,789
11,70	1,689	0,6851

* vide gráfico 14.3

Tabela 14.4

Efeito térmico do processo:

TPPO(s) + solv. $\longrightarrow$ solução de TPPO em 100 ml de
1,4 dioxano a 298 K

m_{TPPO} (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{obs} (J)
152,5	54,8	8,908
134,6	48,37	7,902
104,3	37,48	6,104
101,8	36,58	5,938
47,54	17,08	2,793
32,35	11,62	1,965
24,30	8,732	1,435
16,63	5,976	1,008

* vide gráfico 14.4

Tabela 14.5

Efeito térmico do processo:

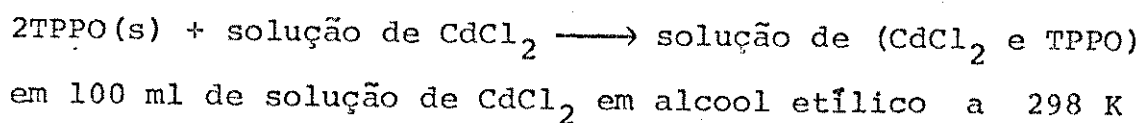
CdCl_2 + solv. $\longrightarrow$ solução de CdCl_2 em 100 ml de álcool
etílico a 298 K

m_{CdCl_2} (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{obs} (J)
22,54	12,3	-0,9270
18,5	10,09	-0,7136
15,91	8,679	-0,6082
13,30	7,255	-0,4944
9,411	5,134	-0,3655

* vide gráfico 14.5

Tabela 14.6

Efeito térmico do processo:

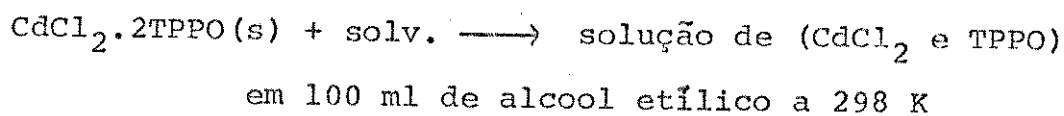


m_{CdCl_2} (mg)	$n_{\text{CdCl}_2} \times 10^5$ (moles)	m_{TPPO} (mg)	$n_{\text{TPPO}} \times 10^5$ (moles)	Q_{obs} (J)
22,54	12,3	68,24	24,52	3,835
18,5	10,09	56,10	20,16	3,153
15,91	8,679	48,23	17,33	2,629
13,30	7,255	40,05	14,39	2,213
9,411	5,134	28,28	10,16	1,652
5,884	3,21	18,01	6,472	1,061

* vide gráfico 14.6

Tabela 14.7

Efeito térmico do processo:



m_{complexo} (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{obs} (J)
91,37	12,35	5,026
75,0	10,14	4,006
63,13	8,532	3,512
54,76	7,401	2,954
37,52	5,071	1,898
23,53	3,18	1,328

* vide gráfico 14.7

Tabela 14.8

Efeito térmico do processo:

TPPO(s) + solv. $\longrightarrow$ solução de TPPO em 100 ml de álcool
etílico a 298 K

m_{TPPO} (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{obs} (J)
68,04	24,45	3,552
56,13	20,17	3,192
44,52	16,00	2,61
35,55	12,77	2,031
27,12	9,745	1,596
16,08	5,778	0,9825

* vide gráfico 14.8

Tabela 14.9

Efeito térmico do processo:

$\text{HgCl}_2(\text{s}) + \text{solv.} \longrightarrow$ solução de HgCl_2 em 100 ml de
1,2 dicloroetano a 298 K

m_{HgCl_2} (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{obs} (J)
32,88	12,11	1,578
27,27	10,04	1,295
20,64	7,602	1,017
17,27	6,361	0,8493
14,01	5,16	0,7409
10,98	4,044	0,5709
8,475	3,122	0,468
4,124	1,519	0,3162

* vide gráfico 14.9

Tabela 14.10

Efeito térmico do processo:

$2\text{TPPO(s)} + \text{solução de HgCl}_2 \longrightarrow \text{solução de HgCl}_2 \text{ e TPPO}$
 em 100 ml de solução de HgCl_2 em 1,2 dicloroetano a 298 K

m_{HgCl_2} (mg)	$n_{\text{Cl}_2} \times 10^5$ (moles)	m_{TPPO} (mg)	$n_{\text{TPPO}} \times 10^5$ (moles)	Q_{obs} (J)
15,16	5,584	31,30	11,25	1,646
11,38	4,192	22,51	8,089	1,223
8,201	3,021	16,83	6,048	0,9457
6,921	2,549	13,97	5,02	0,7887
5,446	2,006	11,14	4,003	0,6816
5,193	1,913	10,54	3,787	0,6291

* vide gráfico 14.10

Tabela 14.11

Efeito térmico do processo:

$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TPPO(s)} + \text{solv.} \longrightarrow \text{solução de HgCl}_2 \text{ e TPPO em}$
 100 ml de dicloroetano a 298 K

m_{complexo} (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{obs} (J)
57,27	6,016	3,824
46,10	5,567	3,137
41,06	4,958	2,725
37,96	4,584	2,616
37,94	4,582	2,586
25,63	3,095	1,852
23,15	2,796	1,681
18,49	2,233	1,289

* vide gráfico 14.11

Tabela 14.12

Efeito térmico do processo:

TPPO(s) + solv. $\longrightarrow$ solução de TPPO em 100 ml de 1,2
dicloroetano a 298 K

m_{TPPO} (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{obs} (J)
21,05	7,564	1,155
16,53	5,94	0,9808
13,65	4,905	0,8044
11,11	3,992	0,6567
10,35	3,719	0,6316
5,508	1,979	0,4042

* vide gráfico 14.12

Tabela 14.13

Efeito térmico do processo:

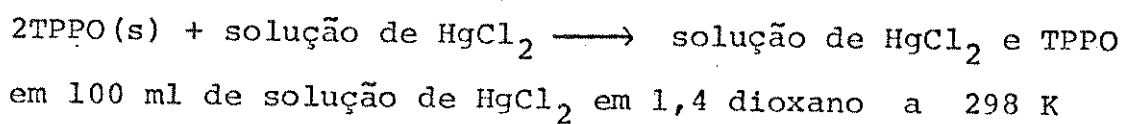
$\text{HgCl}_2(\text{s}) + \text{solv.} \longrightarrow$ solução de HgCl_2 em 100 ml de 1,4
dioxano a 298 K

m_{HgCl_2} (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{obs} (J)
19,52	7,190	-1,341
17,05	6,28	-1,121
14,08	5,186	-0,8807
8,666	3,192	-0,5828
5,535	2,039	-0,3283

* vide gráfico 14.13

Tabela 14.14

Efeito térmico do processo:

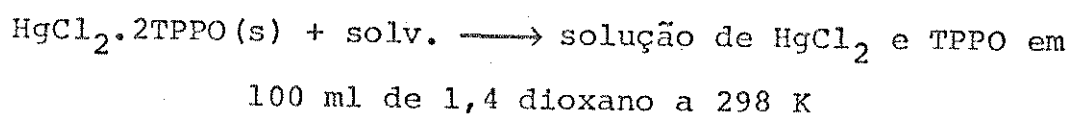


m_{HgCl_2} (mg)	$n_{\text{HgCl}_2} \times 10^5$ (moles)	m_{TPPO} (mg)	$n_{\text{TPPO}} \times 10^5$ (moles)	Q_{obs} (J)
40,00	14,37	19,52	7,19	2,407
34,90	12,54	17,05	6,28	2,074
29,03	10,43	14,08	5,186	1,733
22,4	8,049	11,3	4,162	1,306
17,99	6,464	8,666	3,192	1,037
11,31	4,064	5,535	2,039	0,6937

* vide gráfico 14.14

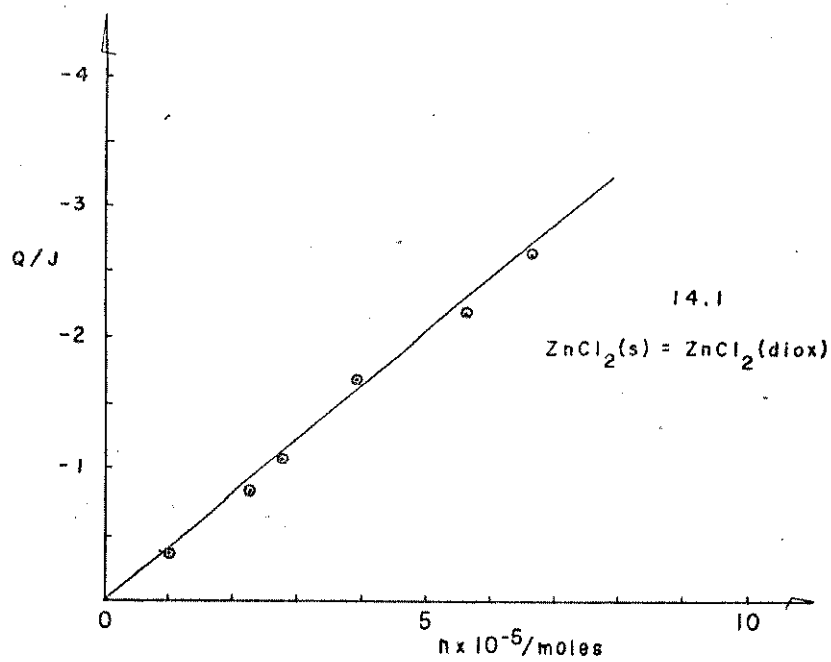
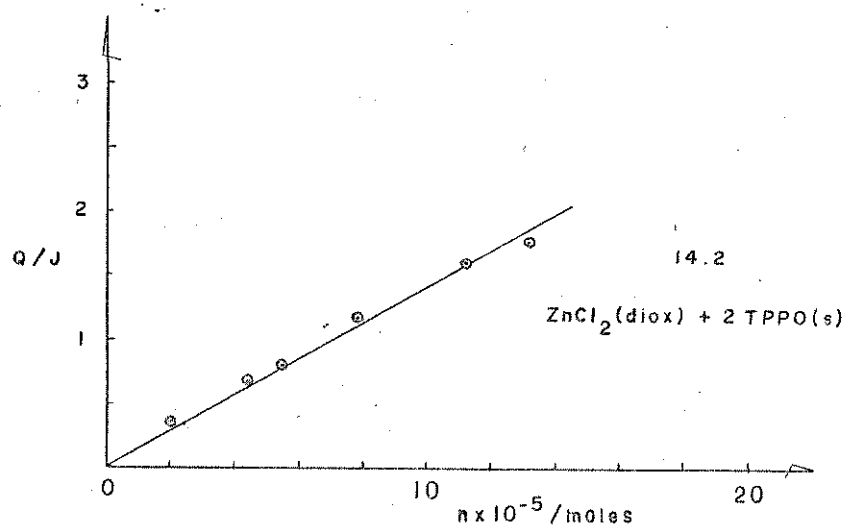
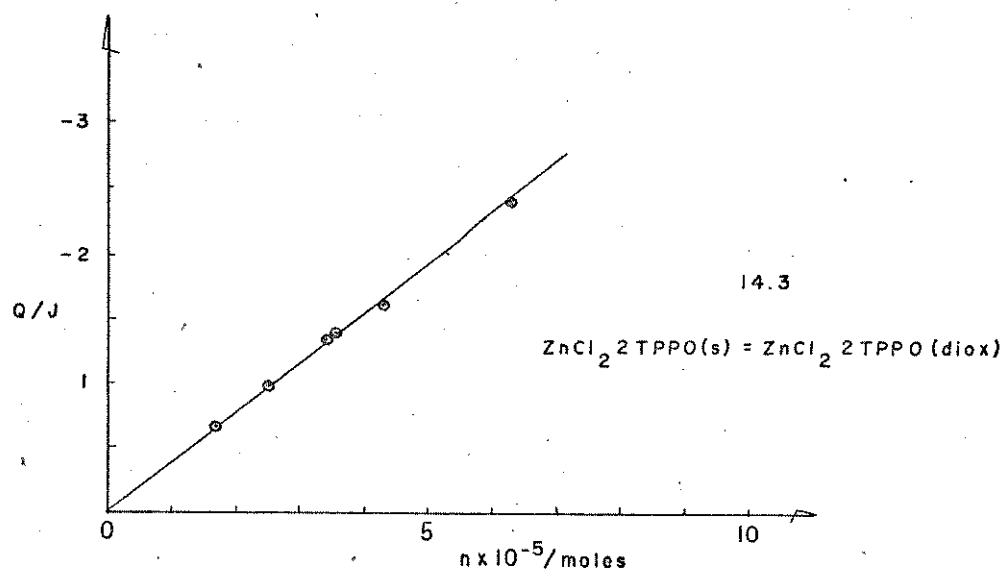
Tabela 14.15

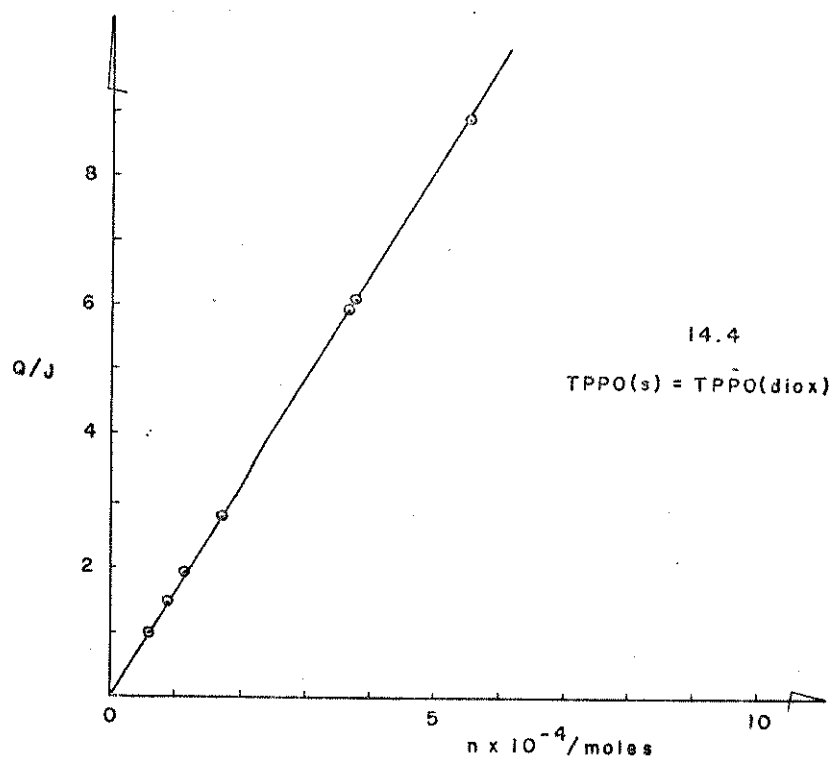
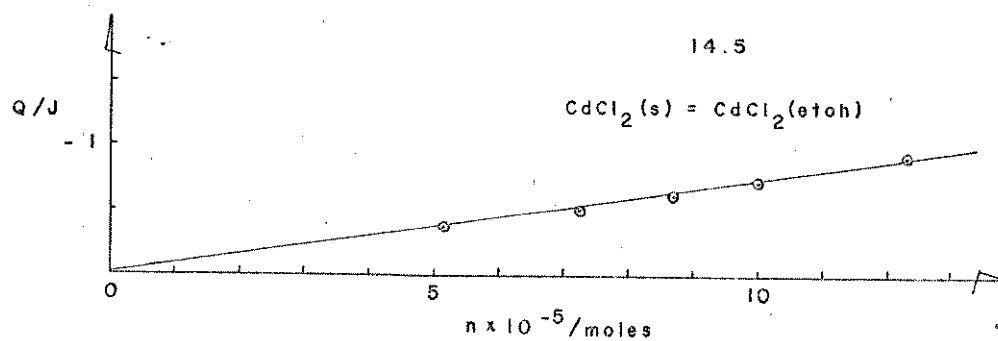
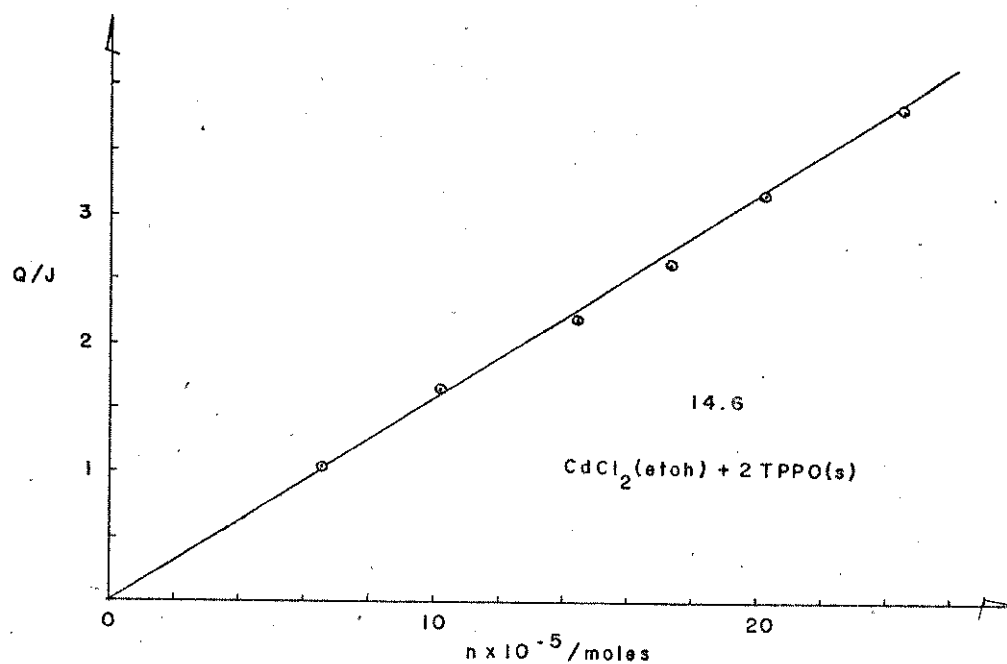
Efeito térmico do processo:

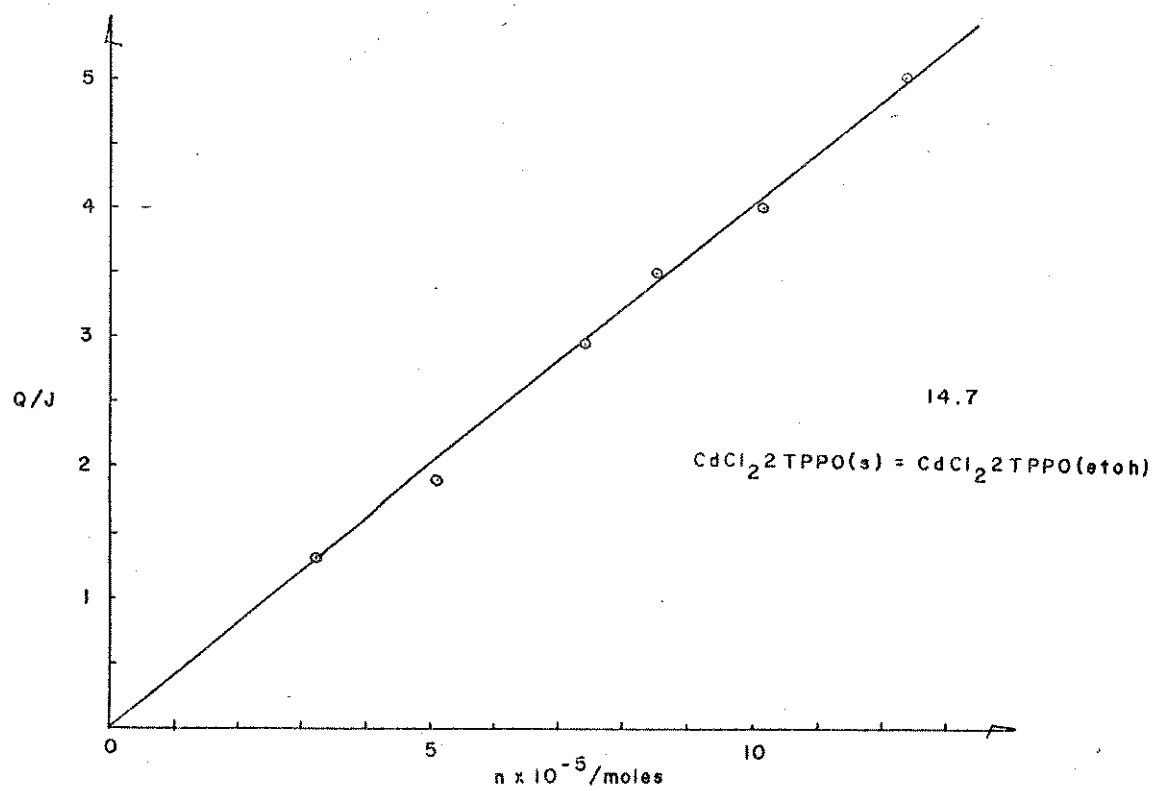
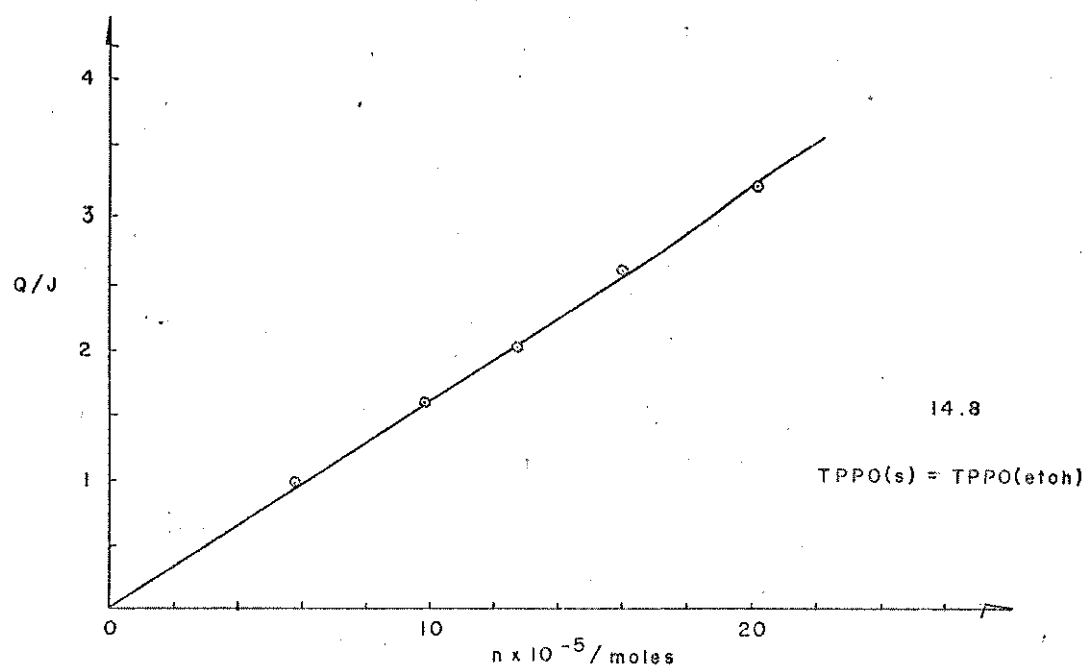
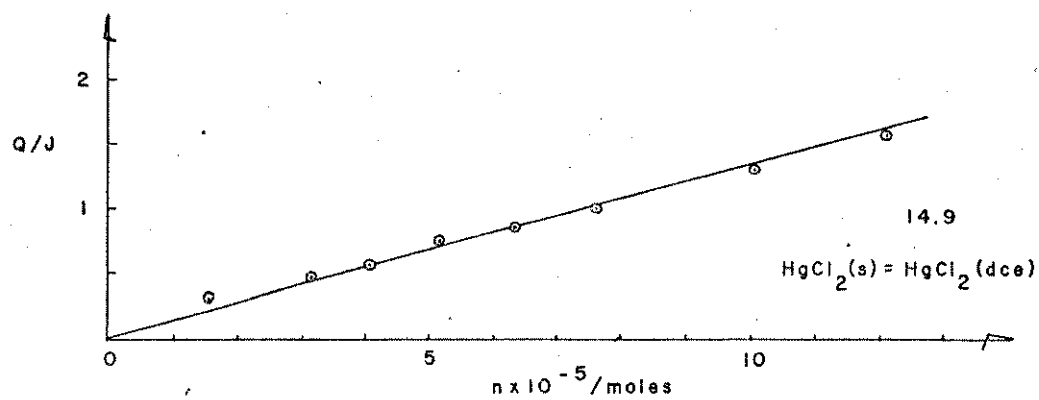


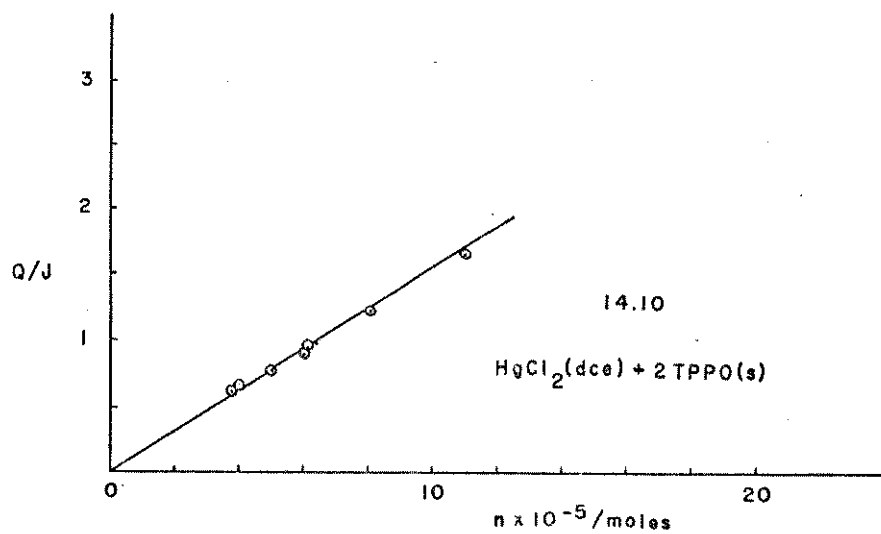
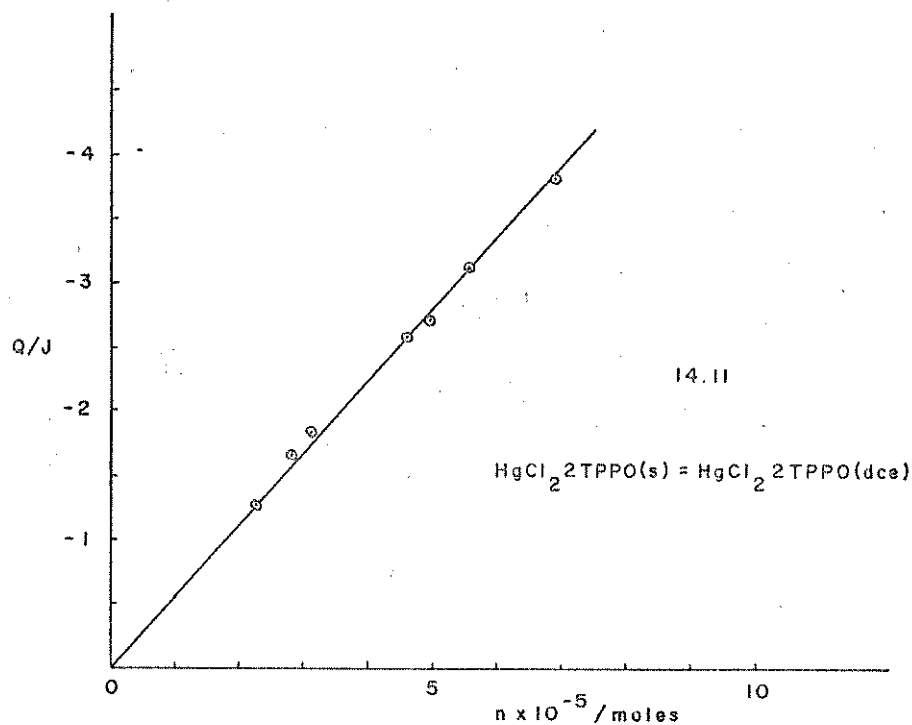
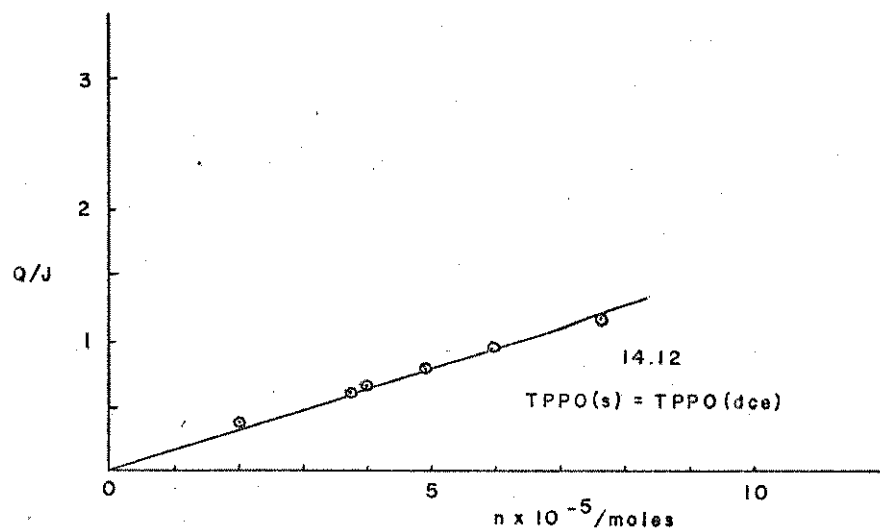
m_{complexo} (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{obs} (J)
59,71	7,211	1,98
43,42	5,243	1,433
34,65	4,184	1,145
26,55	3,206	0,8842
16,79	2,028	0,5551

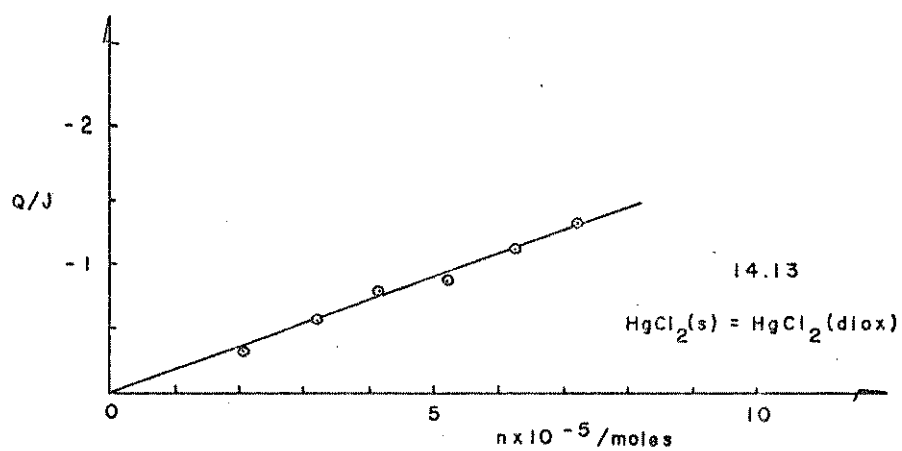
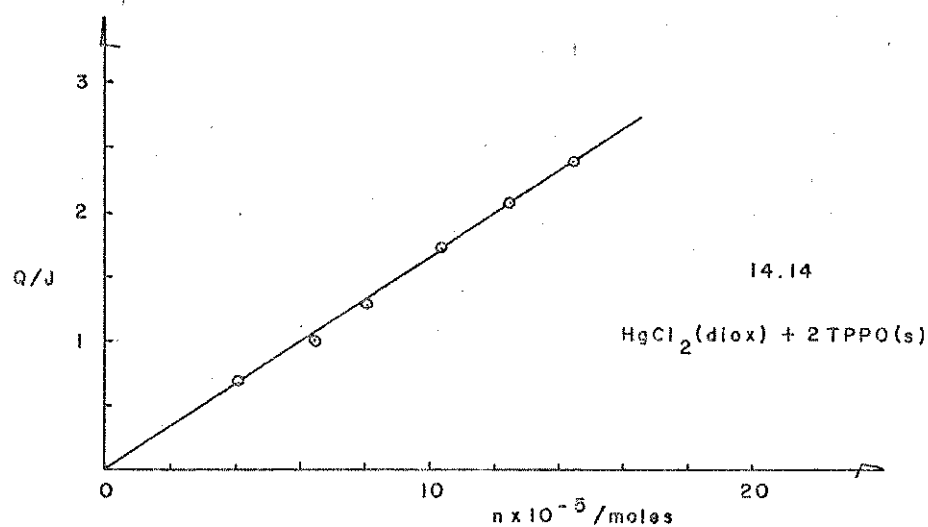
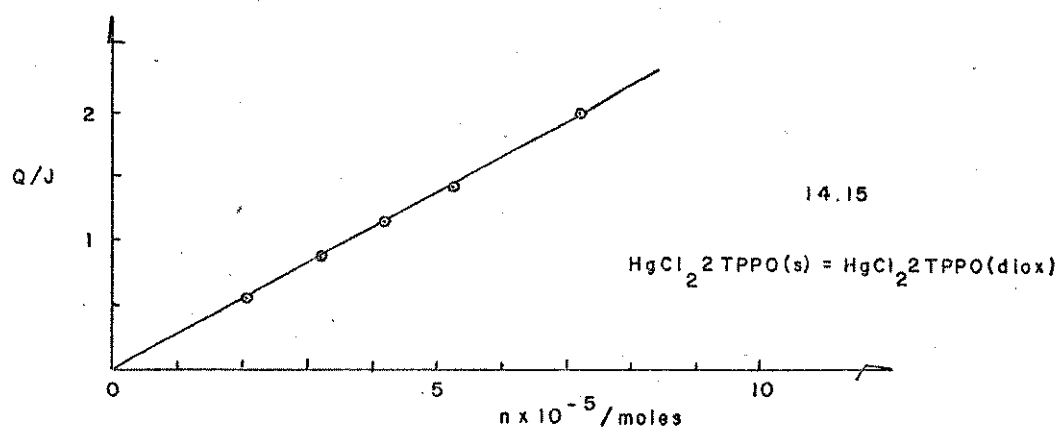
* vide gráfico 14.15

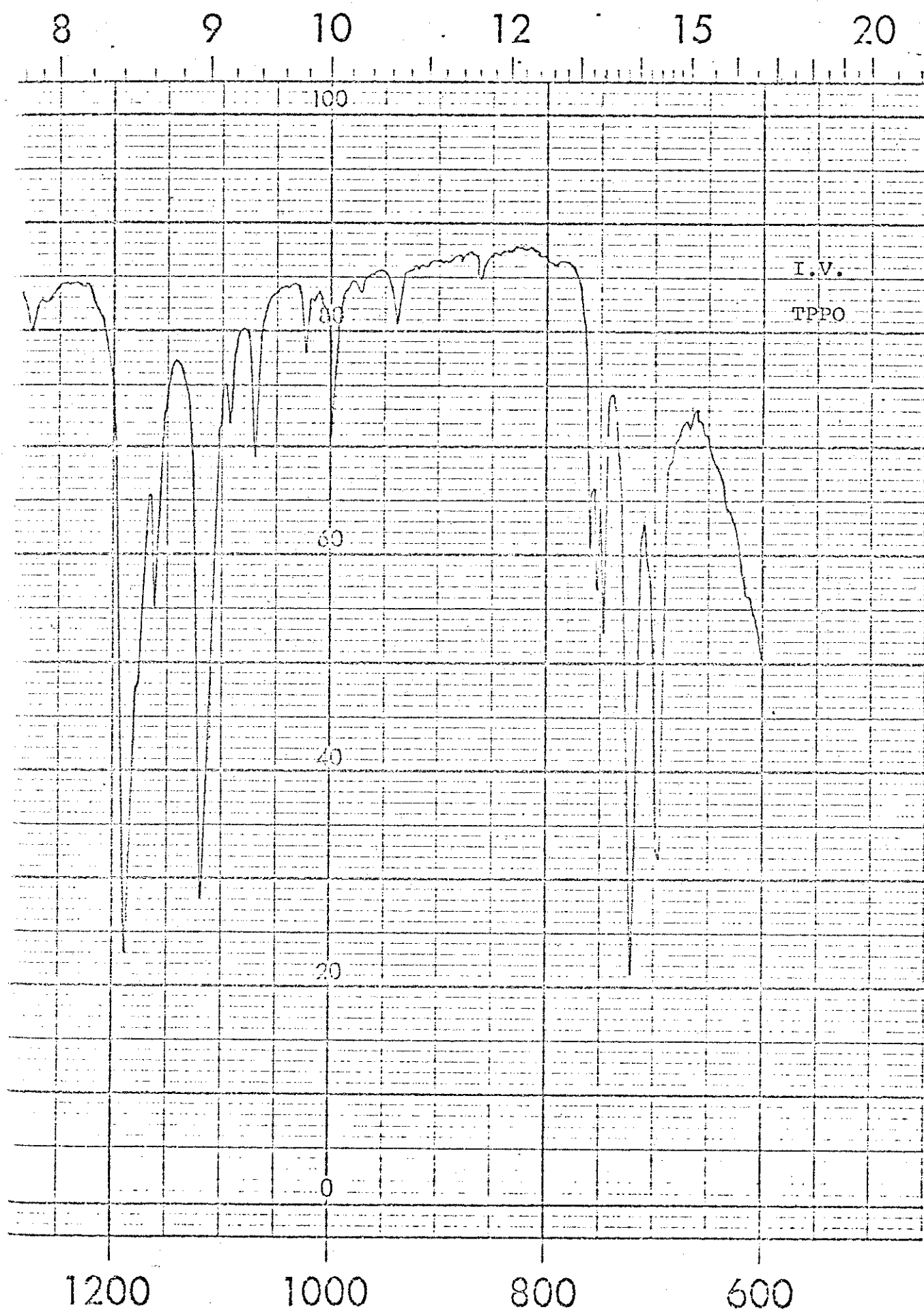


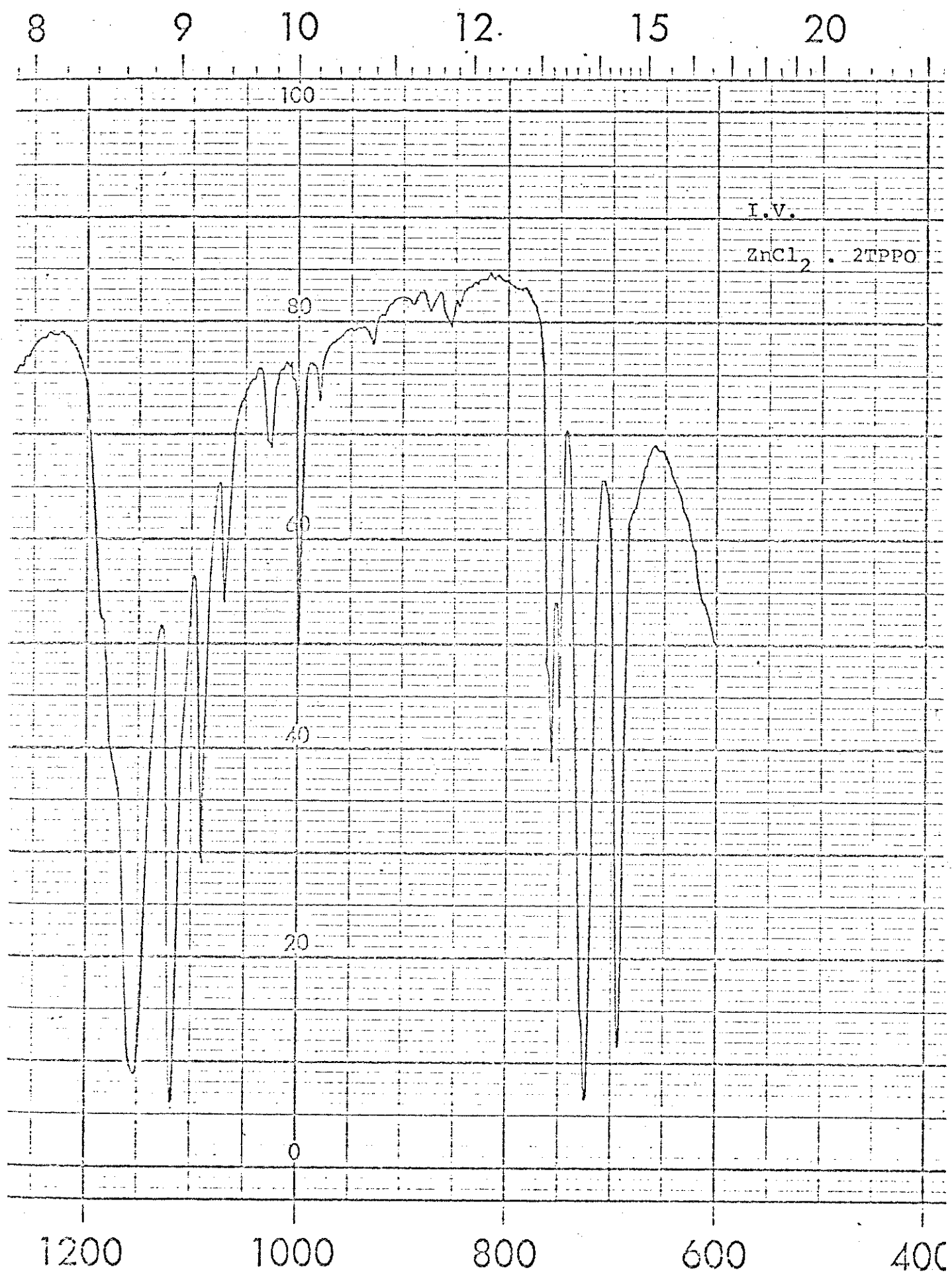








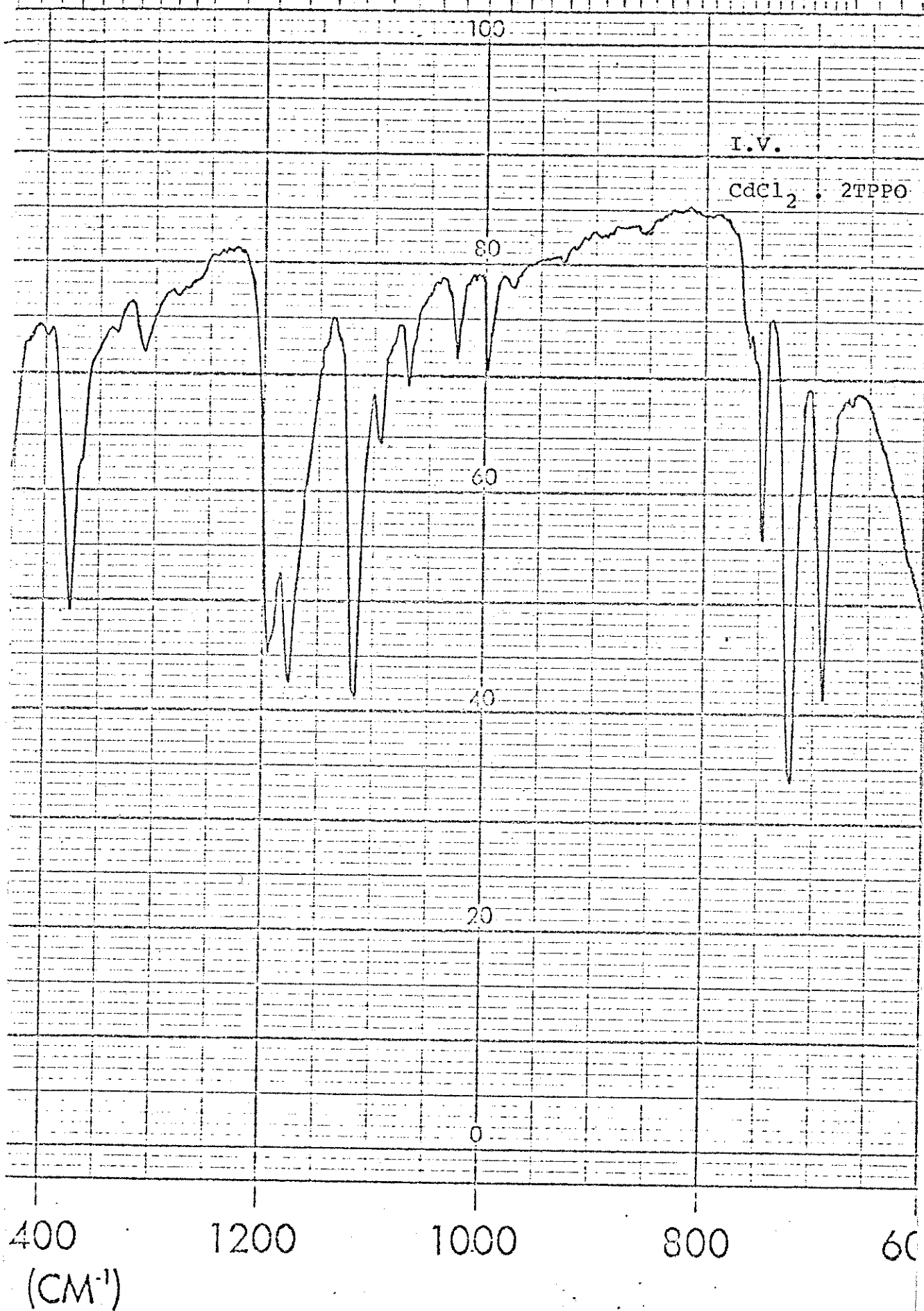




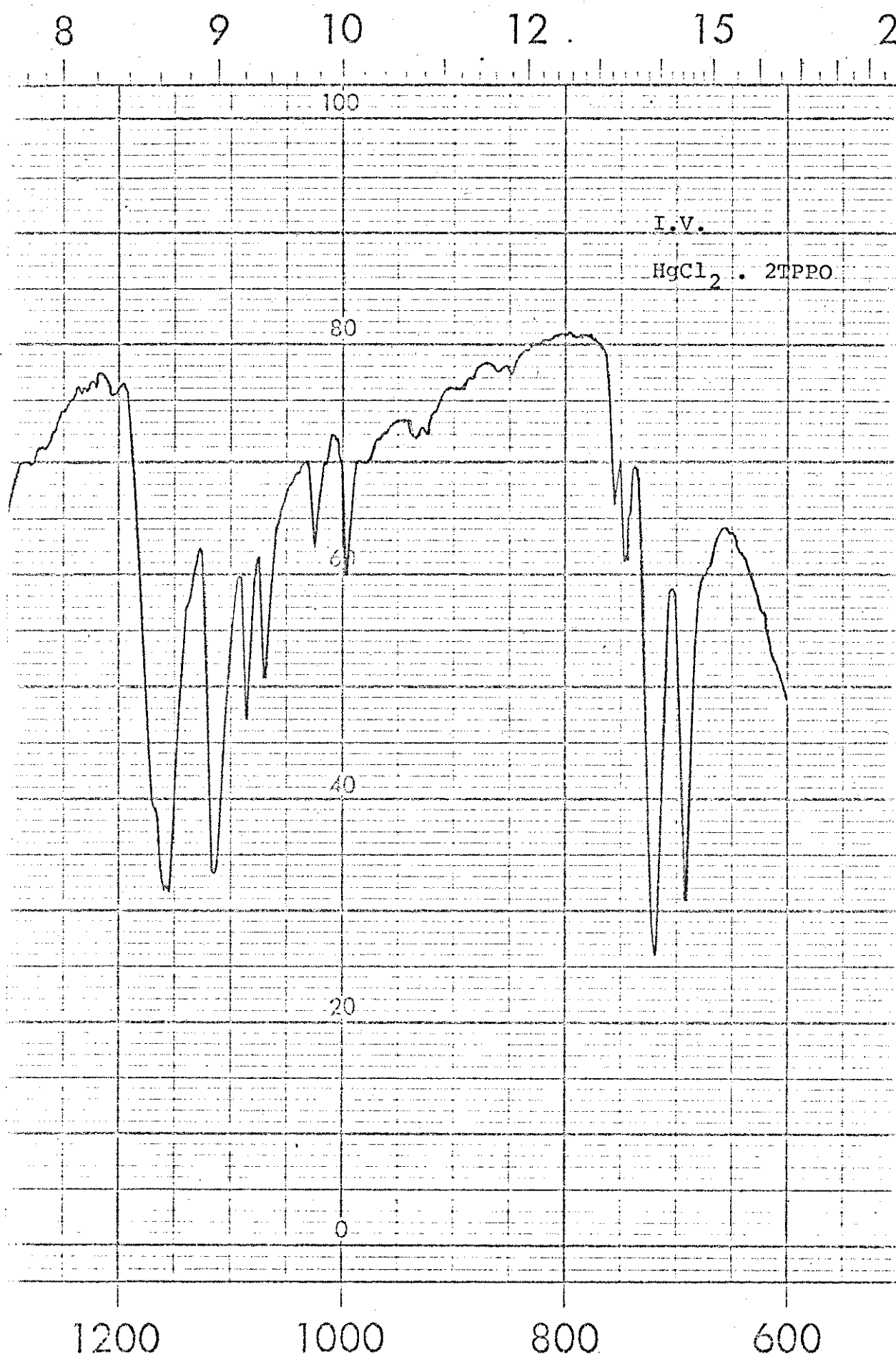
MICRONS)

7 8 9 10 12 15

SAMPLE



b)



As figuras 14.1 a 14.15 apresentam alguns registros típicos das determinações calorimétricas, bem como os espectros de massa, espectro infra-vermelho, curvas termo-gravimétricas e de análise térmica-diferencial.

Figura 14. 1 - Dissolução do THAM em HCl

Figura 14. 2 - Dissolução do TPPO em 1,4 dioxano

Figura 14. 3 - Dissolução do $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$ em 1,2 dicloroetano

Figura 14. 4 - Fusão do TPPO e do Índio

Figura 14. 5 - Capacidade calorífica do TPPO e safira

Figura 14. 6 - TG do TPPO

Figura 14. 7 - TG do $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$

Figura 14. 8 - TG do $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$

Figura 14. 9 - TG do $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$

Figura 14.10 - Curvas ATD para TPPO e seus complexos.

Figura 14.11 - Espectro de massa do TPPO

Figura 14.12 - Espectro de massa do $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$ a 170°C

Figura 14.13 - Espectro de massa do $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$ a 245°C

Figura 14.14 - Espectro de massa do $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$ a 120°C

Figura 14.15 - Espectro de massa do $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$ a 190°C

Figura 14.16 - Espectro de massa do $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$ a 90°C

Figura 14.17 - Espectro de massa do $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$ a 132°C

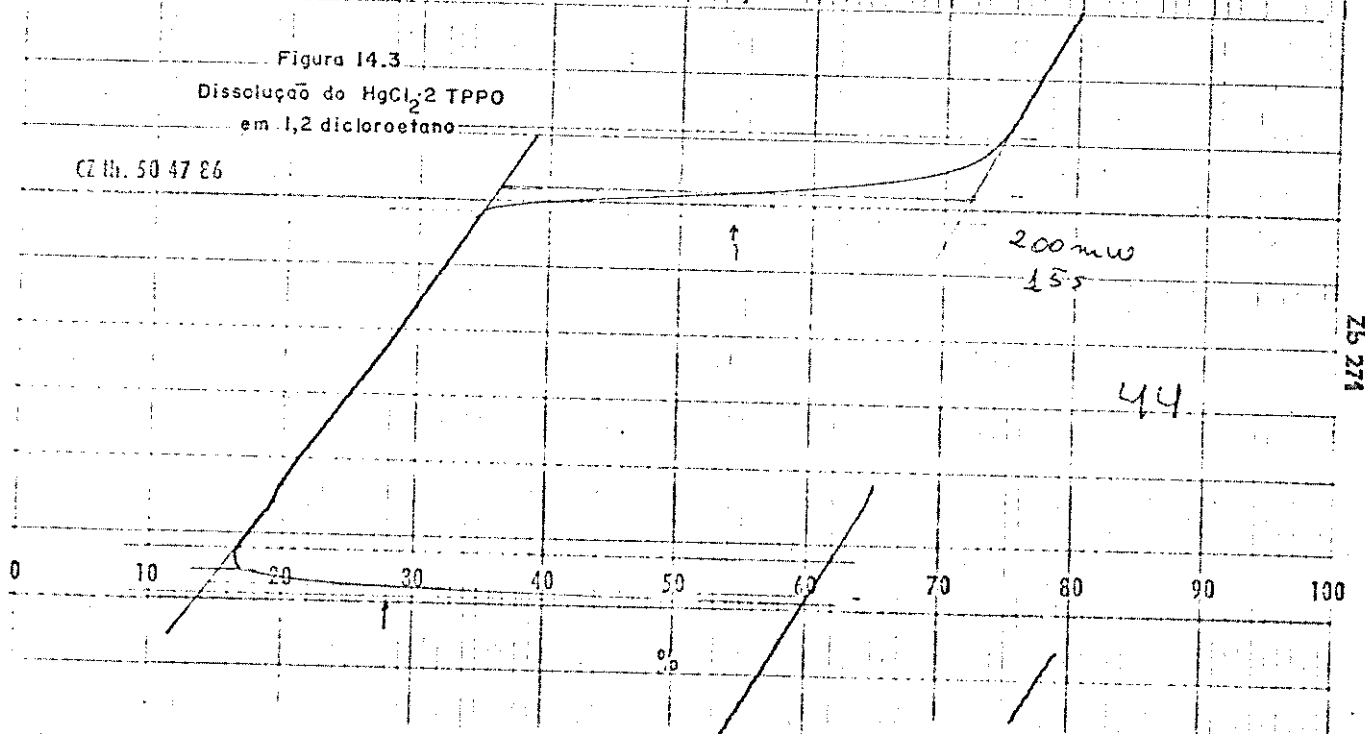
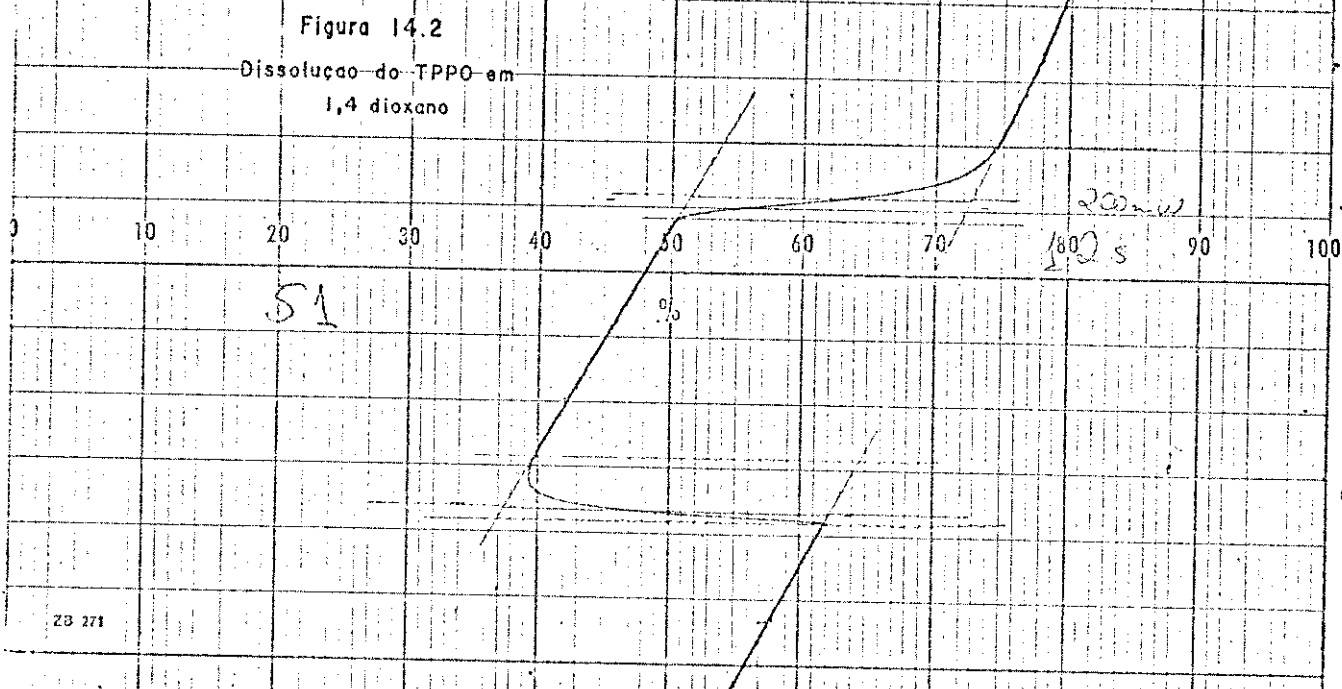
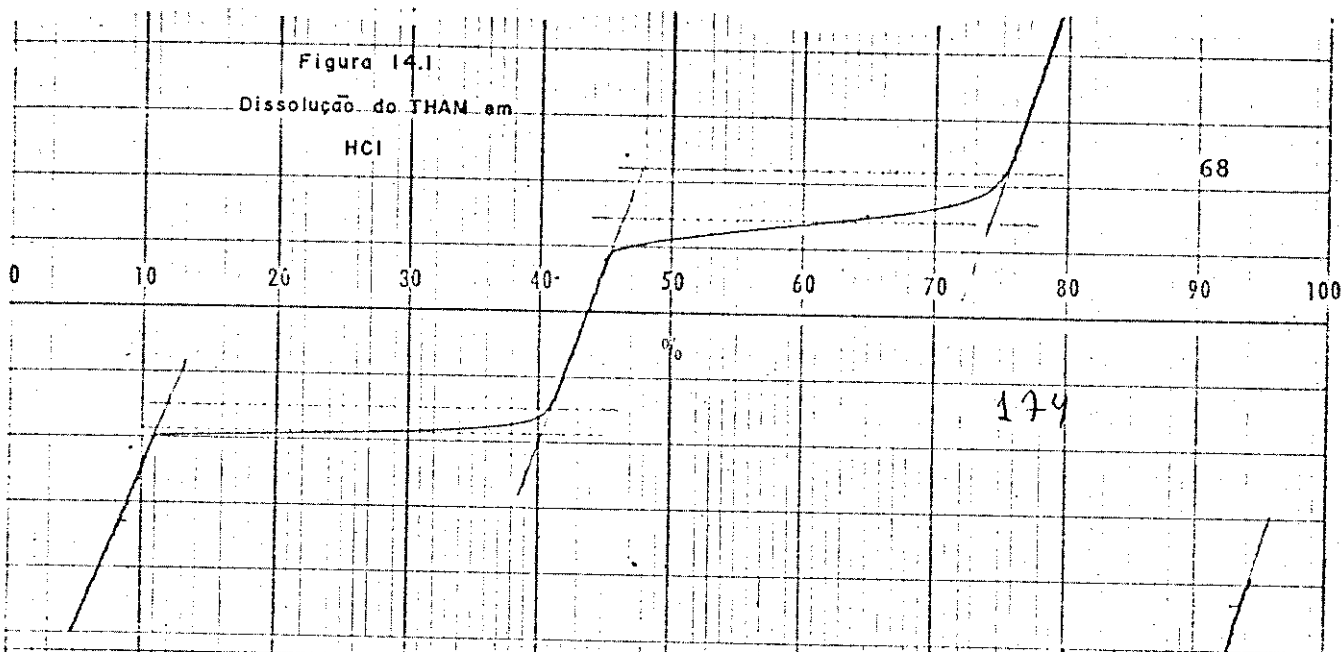


Figura 14.4
Fusão do TPPO e do Indio

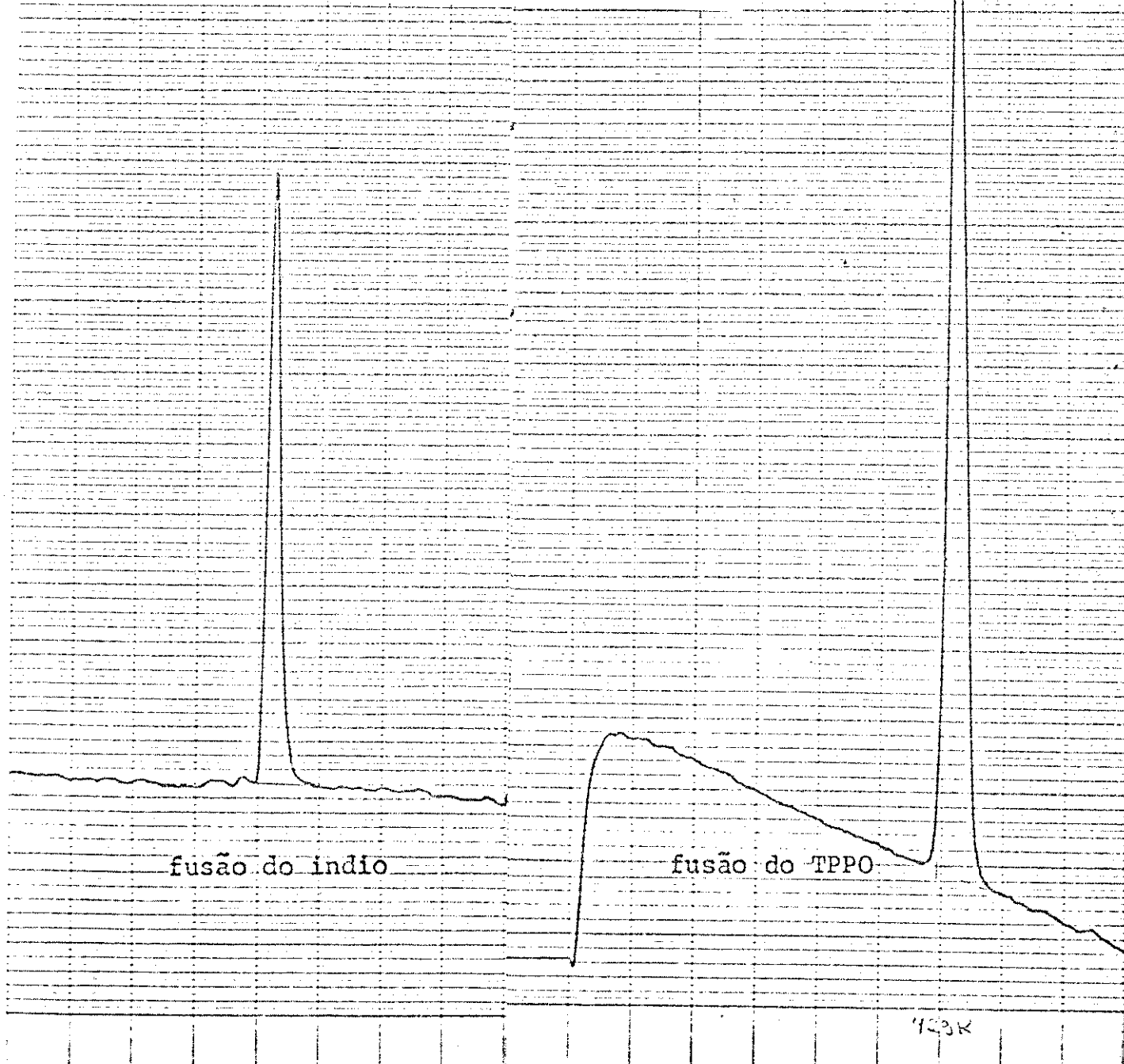
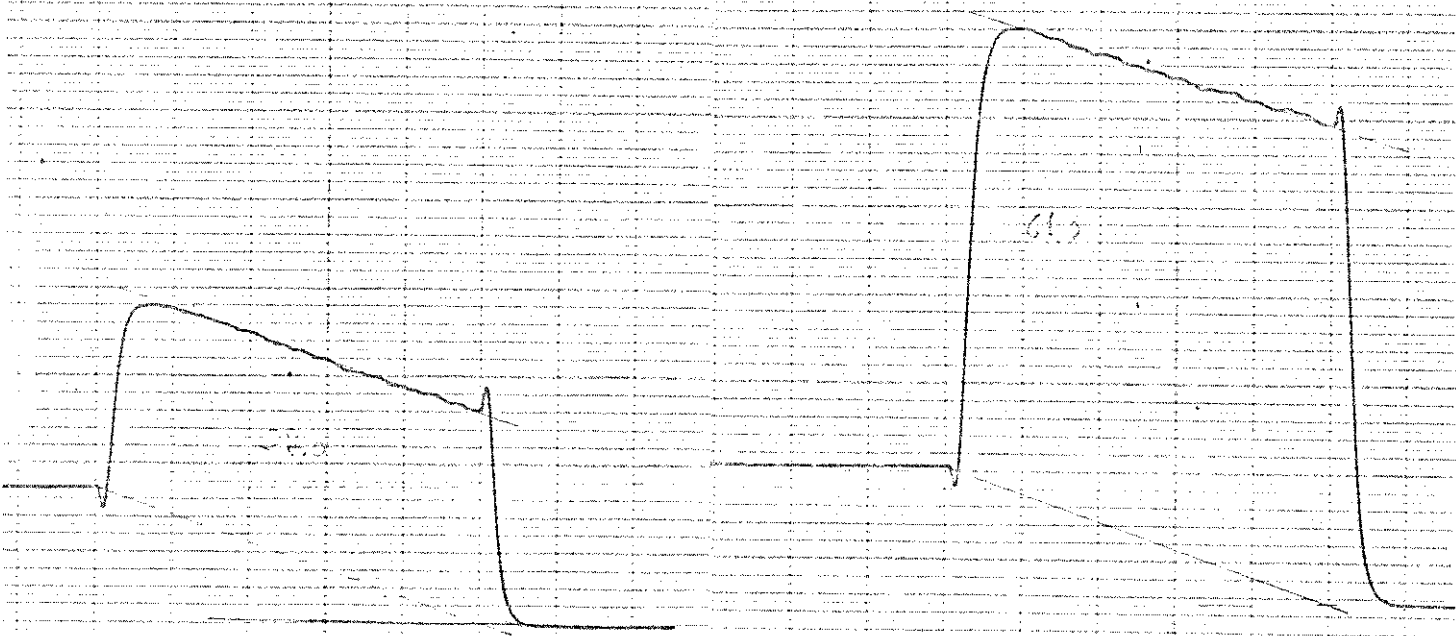
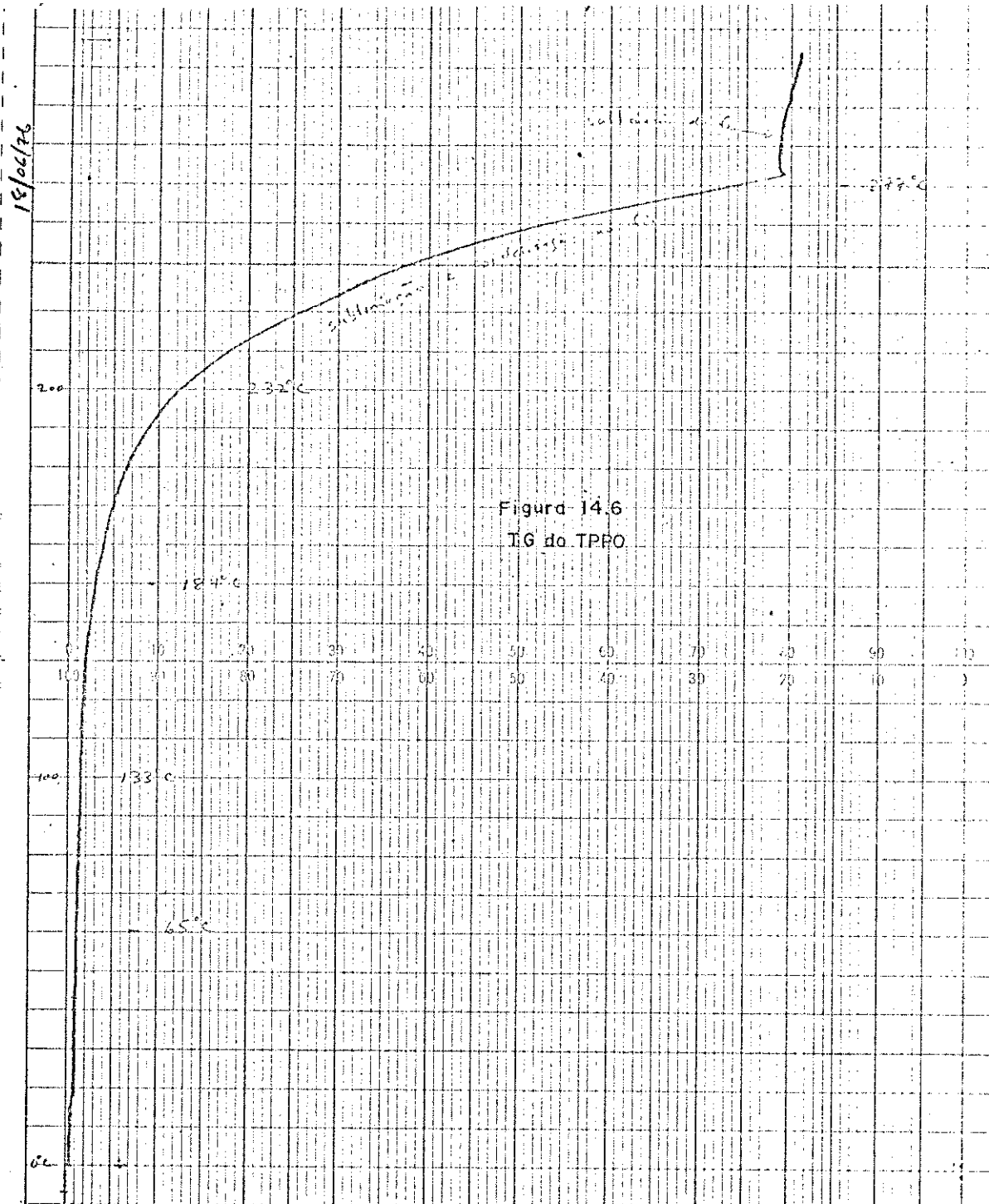


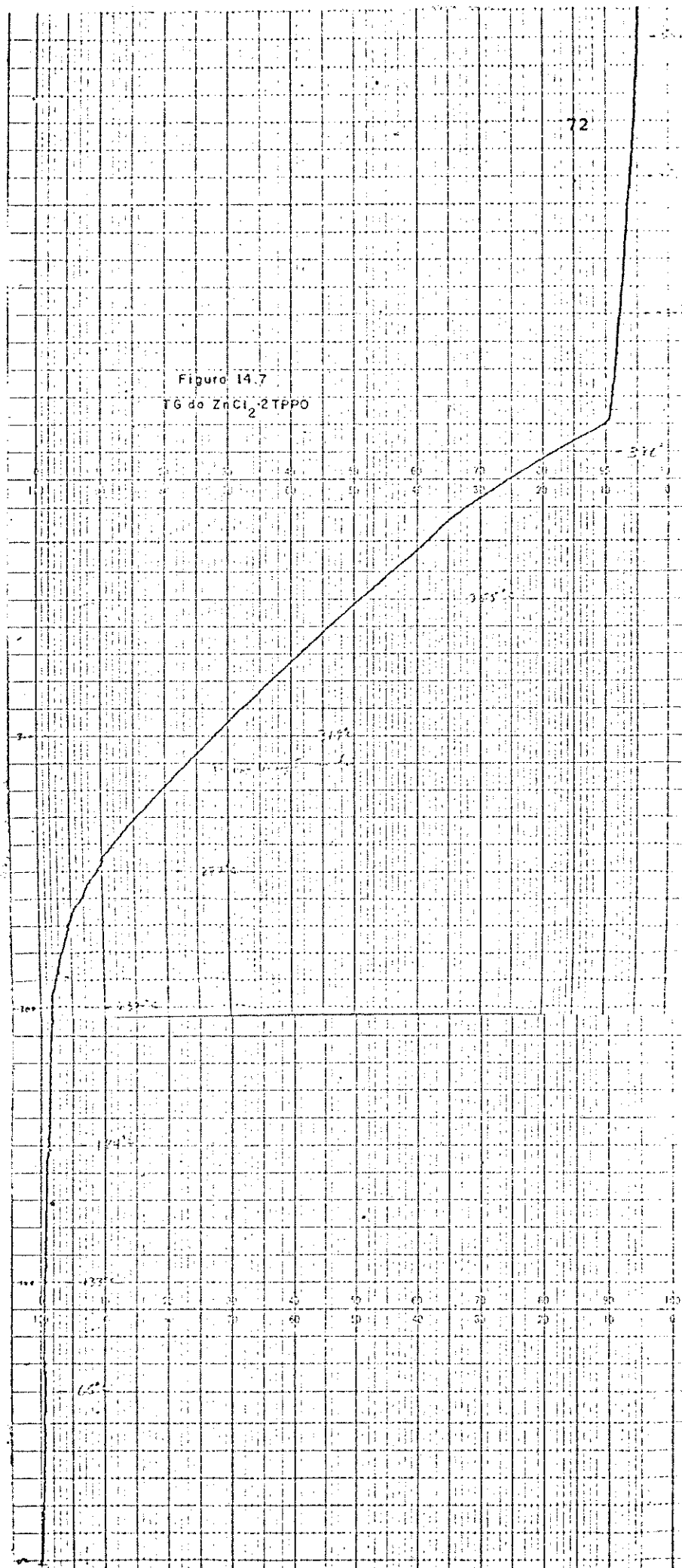
Figura 14.5
Capacidade calorífica do TPPO
e da safira

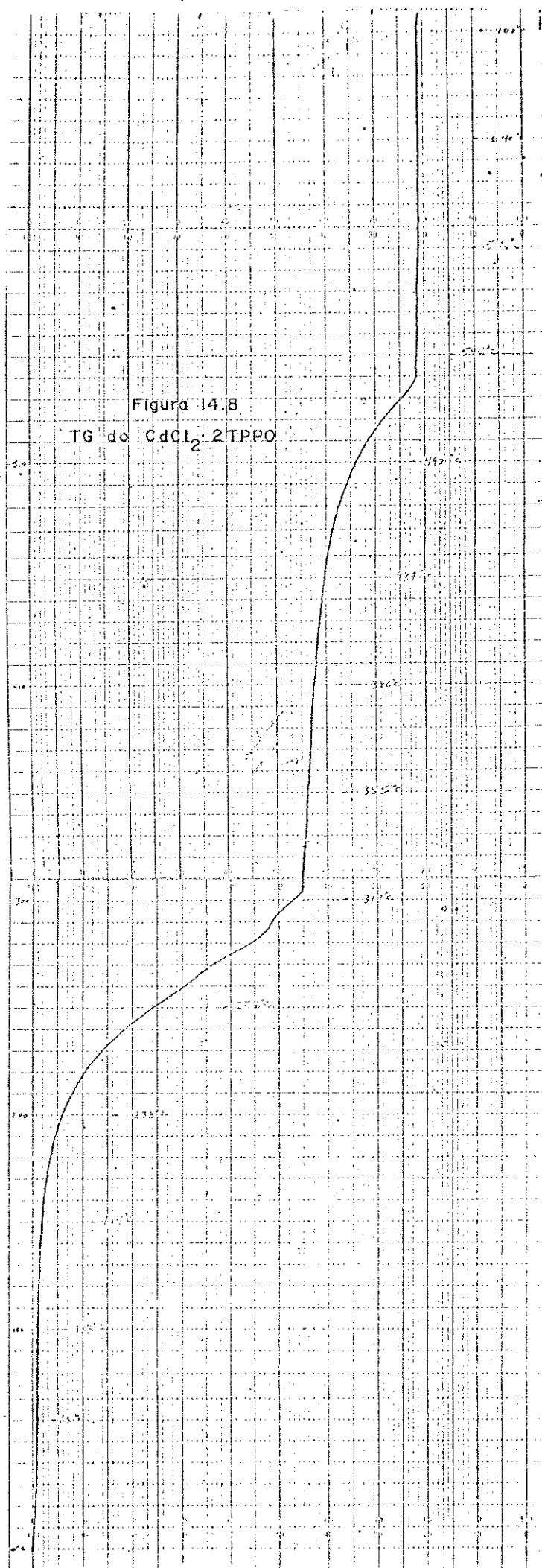
Cp(TPPO)

Cp(safira)









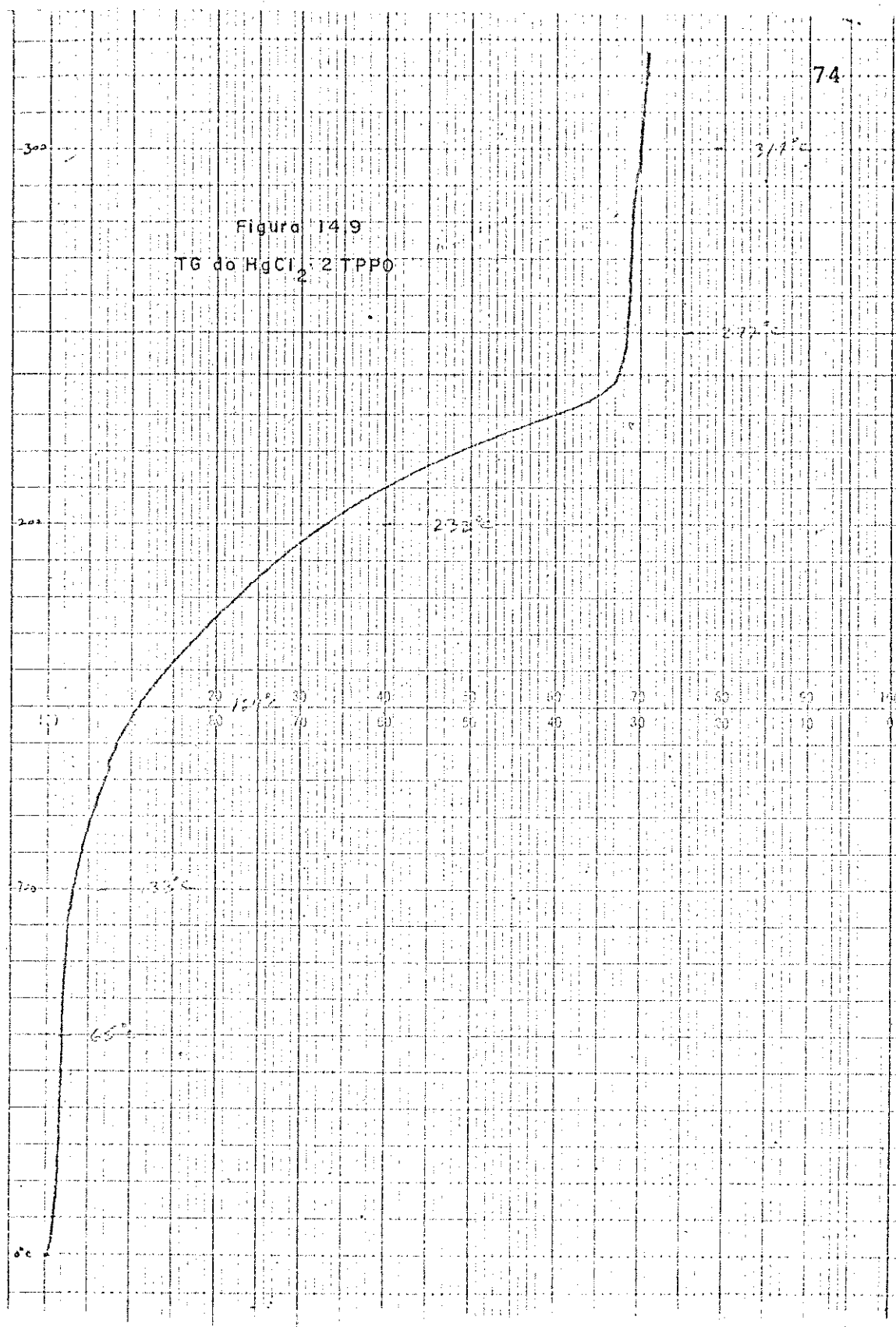


Figura 14.10

Curvas ATD p/ TPPO e seus complexos

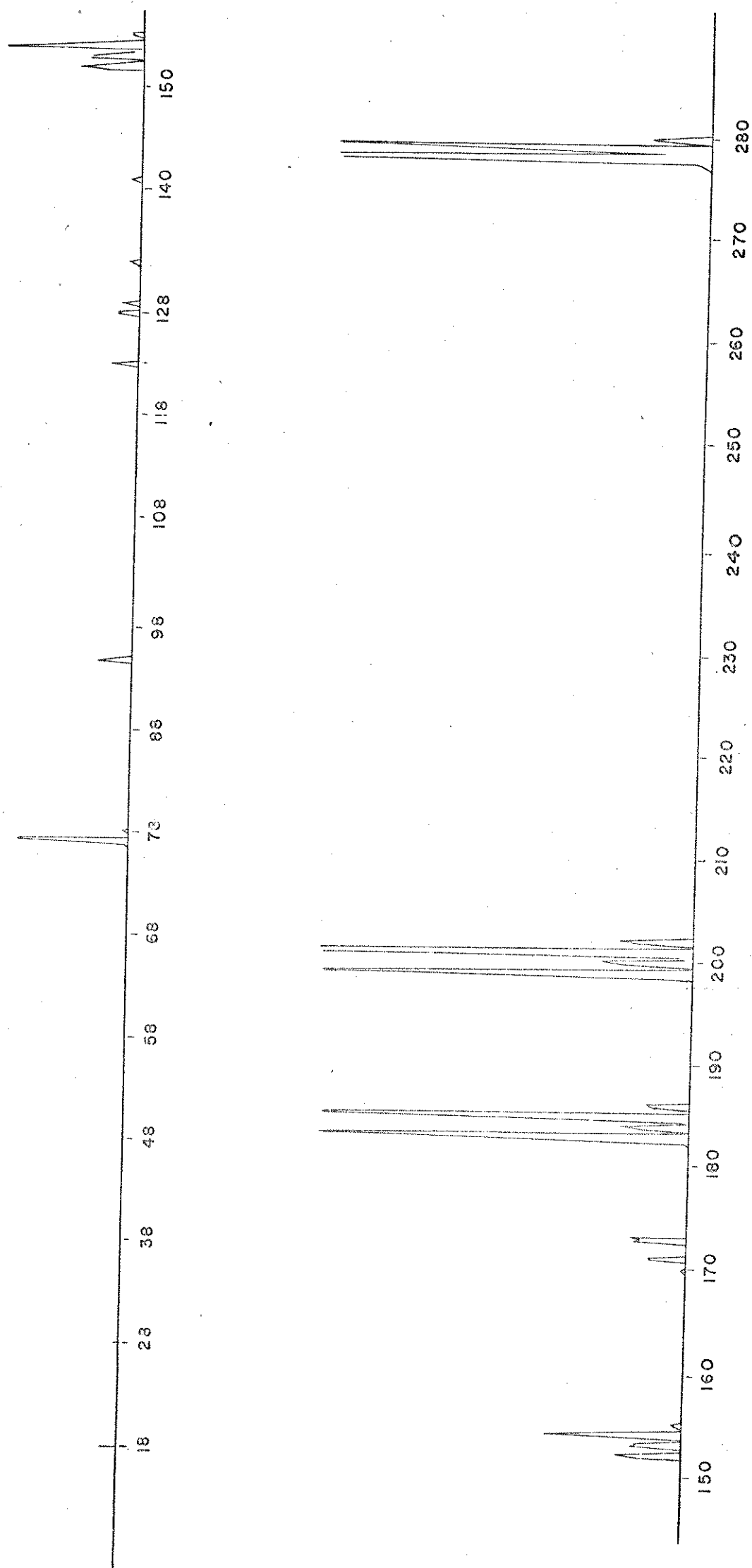
TPPO

$ZnCl_2 \cdot 2TPPO$

$CdCl_2 \cdot 2TPPO$

$HgCl_2 \cdot 2TPPO$

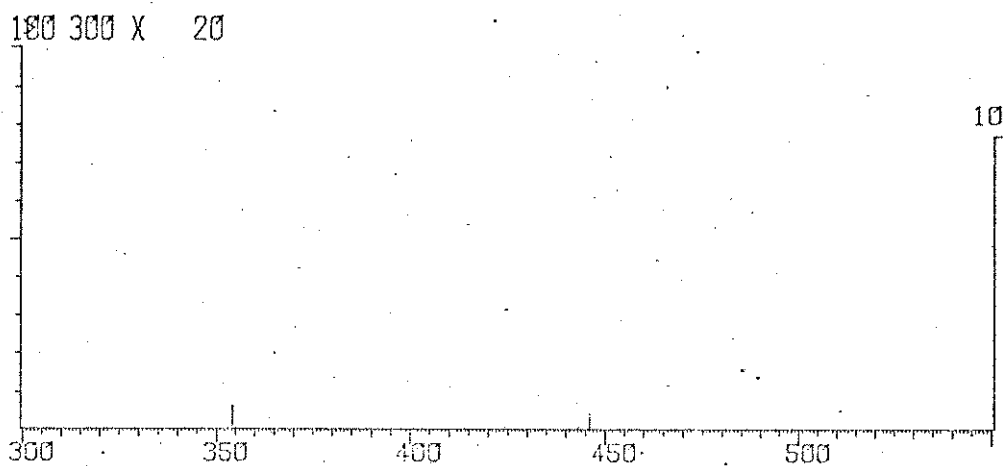
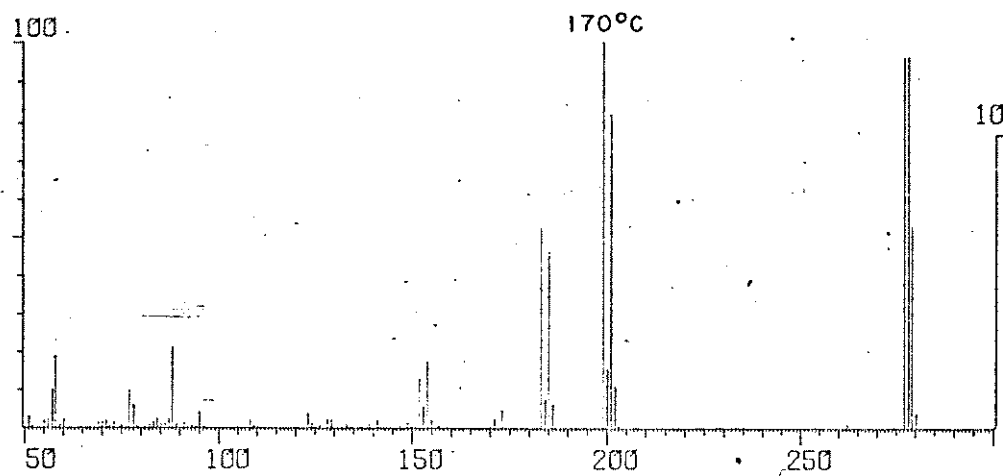
Figura 14.11
TPPO
35°C



03502A-ZNCL2.2PH3PO
3 TEMP.=170 C

Figure 14.12
ZnCl₂·2TPPO

77



03502A-ZNCL2.2PH3PO
3 TEMP.=170 C

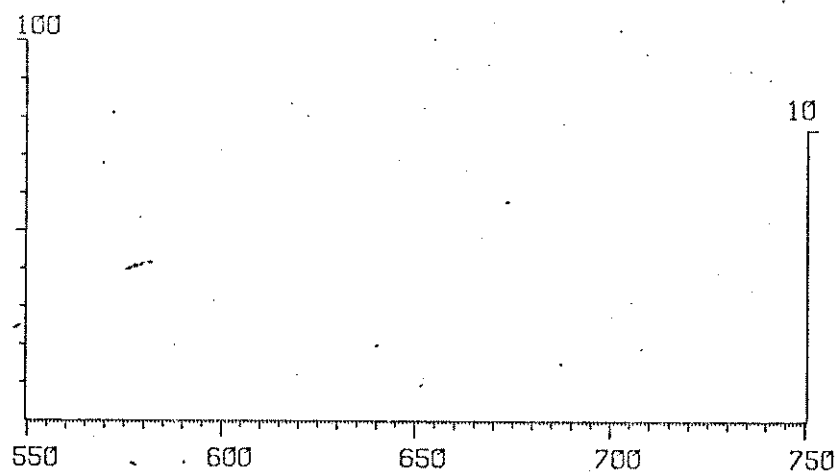


Figura 14.13

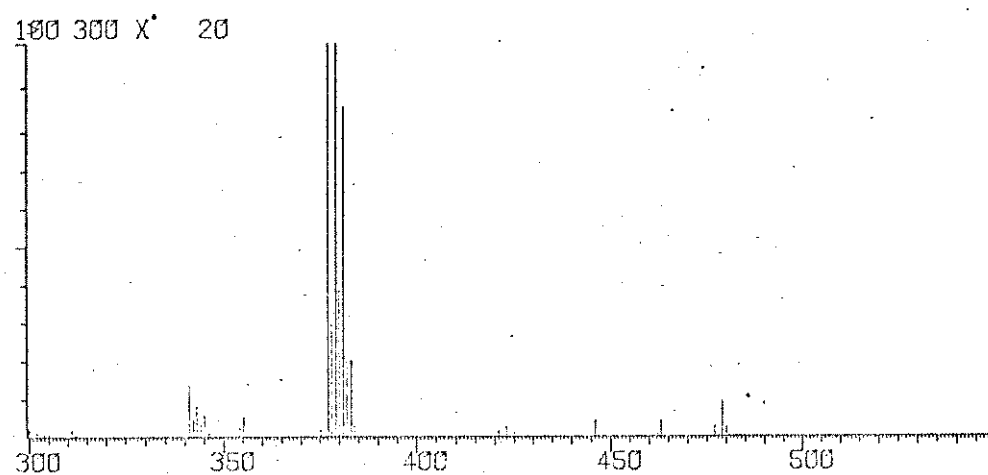
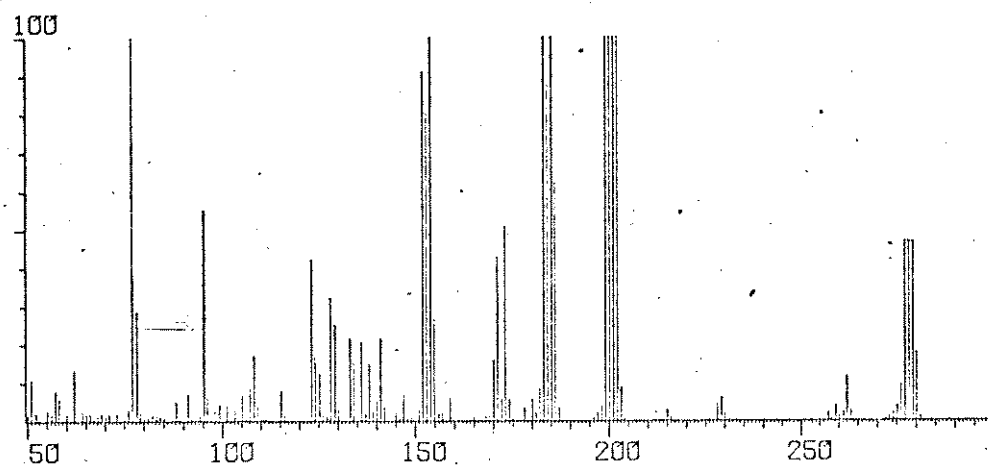
03502A-ZNCL2.2PH3PO

$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$

9 TEMP.=245 C

245°C

78



03502A-ZNCL2.2PH3PO

9 TEMP.=245 C

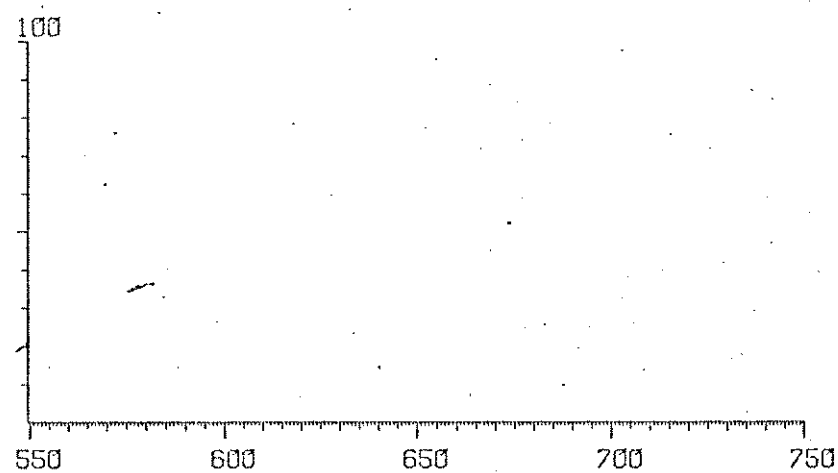
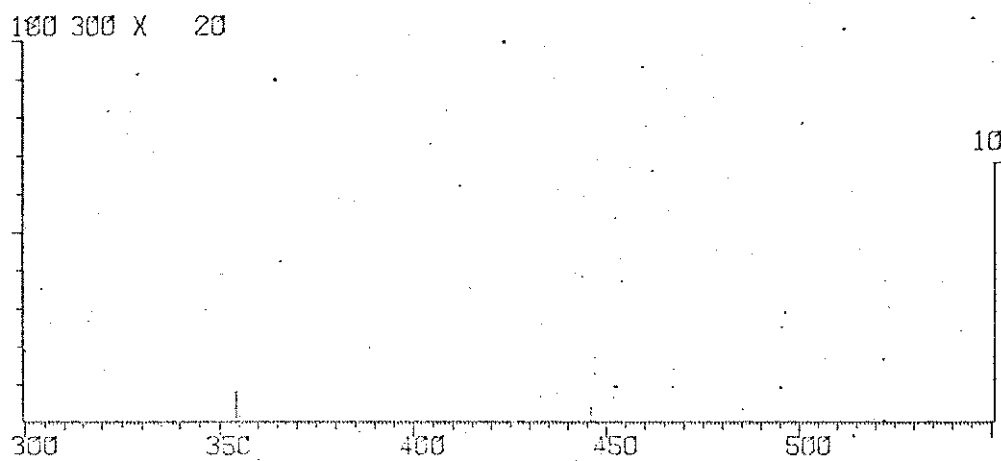
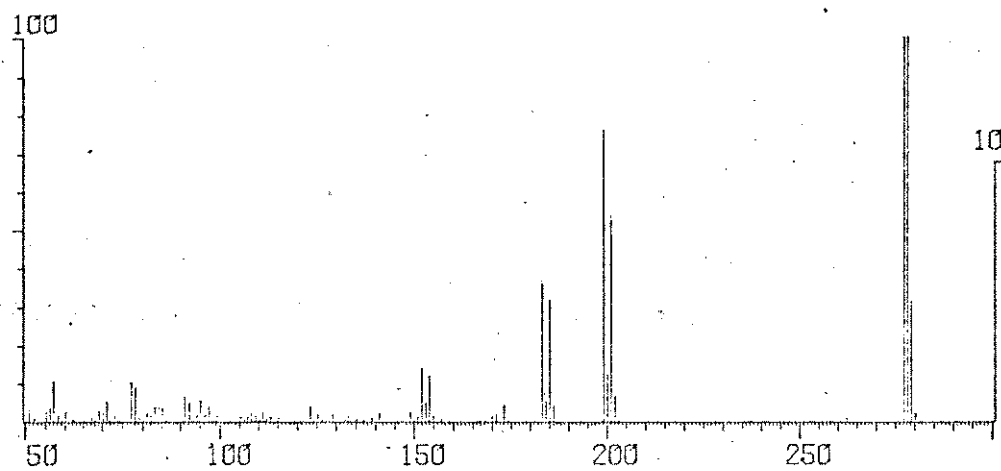


Figura 14.14
 $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$
120 °C

79

03503A-CD-CL2-2PH3-P-O
6 TEMP.=120 C



03503A-CD-CL2-2PH3-P-O
6 TEMP.=120 C

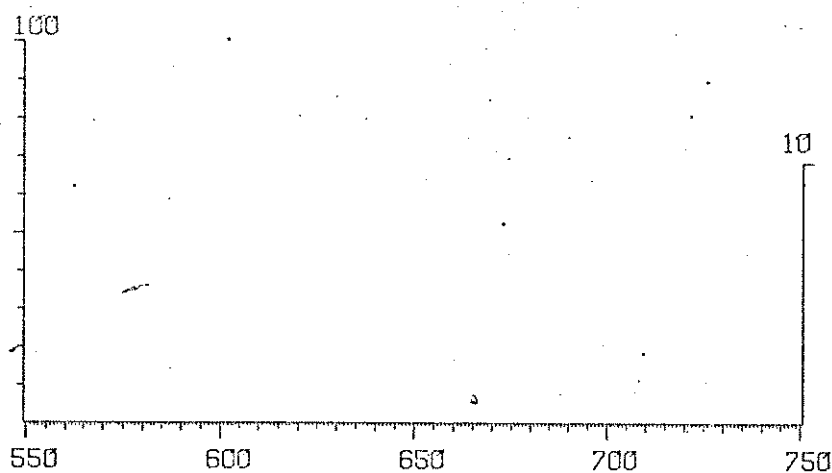


Figura 14.15

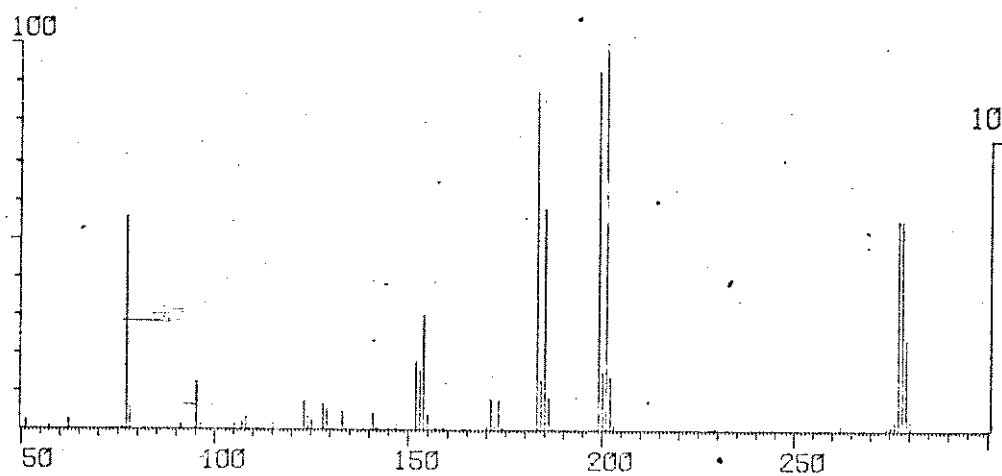
80

$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$

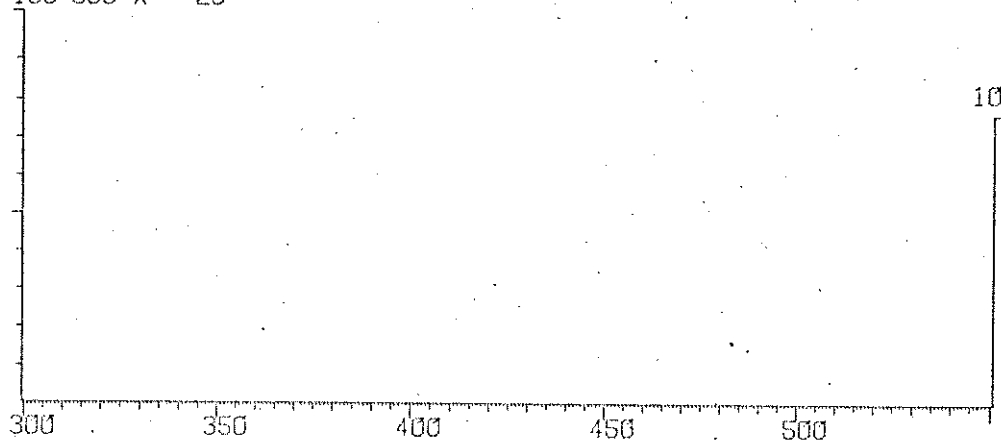
190°C

03503A-CD-CL2-2PH3-P-0

13 TEMP. = 190 C

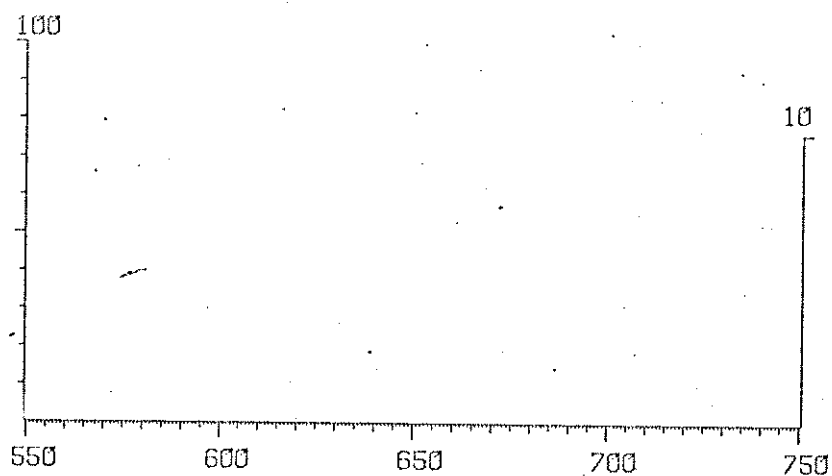


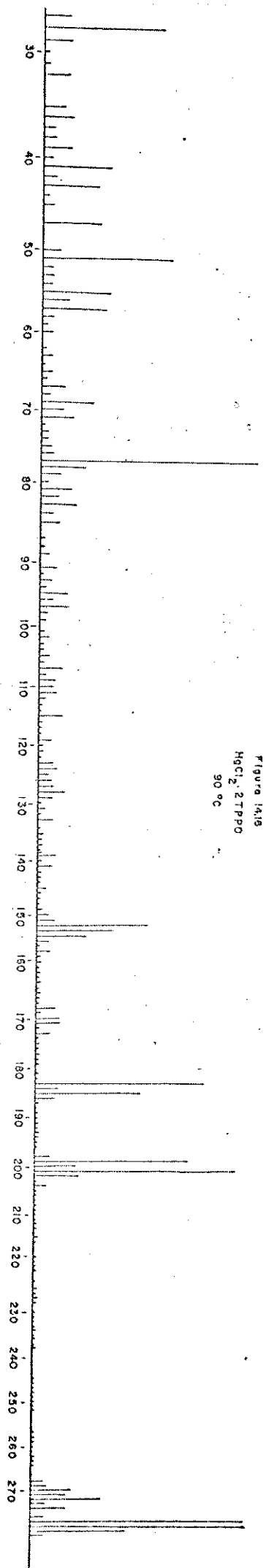
180 300 X 20



03503A-CD-CL2-2PH3-P-0

13 TEMP. = 190 C





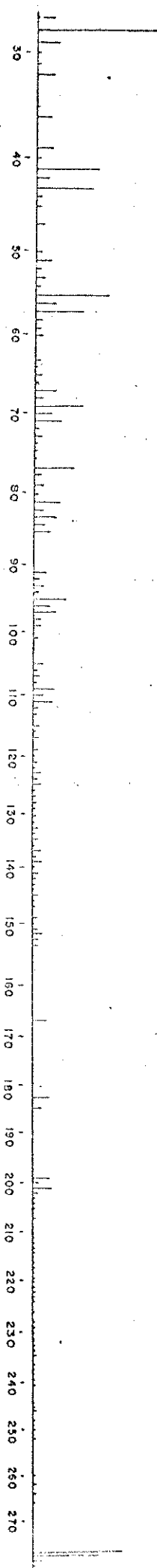


Figure 14.17
HCl, 2 TPPO
132 °C

15. Conclusões

A tabela 15.1 condensa os resultados obtidos para os adutos e a tabela 15.2 os dados referentes aos cloretos metálicos e ao TPPO. Destes, podemos tirar uma série de conclusões e formular algumas hipóteses, as quais iremos discutir:

15.1) Os adutos parecem não existir, em quantidades apreciáveis, fora do estado sólido. Isto é evidenciado pelas seguintes observações:

a) Nos complexos de Zn e Hg, após a fusão, observa-se uma vaporização simultânea do fosfinóxido e do haleto. O complexo de Cd mostra primeiro uma evaporação do fosfinóxido, depois do haleto. Tanto nos complexos, como no TPPO puro, observamos acentuada evaporação após a fusão, a diferença do Cd é devida ao alto ponto de ebulição do seu cloreto (vide tabela 11.1).

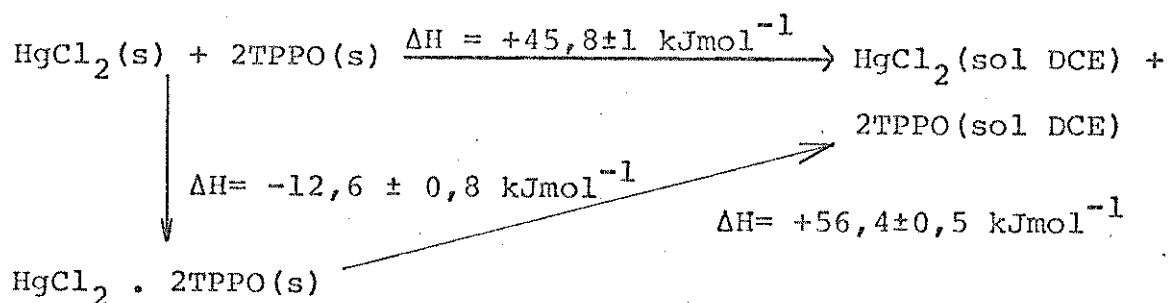
b) Os espectros, de massa não apresentam o pico-molecular referente ao aduto, tanto acima como abaixo do P.F., ou seja, não deve existir o aduto em fase gasosa, pelo menos em quantidades detectáveis pelo espectrôgrafo de massa.

c) Lindqvist e Olofsson (32) apresentam o diagrama de fases do TPPO e HgCl_2 . A forma da curva "liquidus" evidencia uma fraca interação, comparada com outros sistemas (SbCl_3 e $\text{PO}(\text{CH}_3)_3$, por exemplo).

15.2) A medida da interação TPPO e haleto em fase gasosa não é acessível experimentalmente. Das diferentes grandezas calculadas: $\Delta_I H^\ominus$, $\Delta_M H^\ominus$ e $\Delta_D H^\ominus$ nenhuma delas é suficientemente boa para medir a interação. $\Delta_I H^\ominus$ e $\Delta_M H^\ominus$ obviamente trazem os

inconvenientes em se ter modelos de extrema (os cloretos de Zinco, Cd e Hg são exemplos de compostos em que suas ligações são intermediárias entre iônicas e covalentes (54,55)). $\Delta_D H^\ominus$ engloba, além da interação doador-receptor, o termo referente a alteração do retículo cristalino e da ligações metal-haleto (1).

No caso do Hg, a interação com o doador em 1,2 dicloroetano (DCE) parece ser muito fraca (tabela 4.6), pois se considerarmos que o complexo está totalmente dissociado em solução, o ciclo abaixo está "fechado" dentro do erro experimental



lembrando que a entalpia de dissolução do TPPO foi determinada independentemente. Por outro lado, as entalpias de interação no DCE podem ser comparadas com as entalpias de interação em fase gasosa (56,57).

Na formação do retículo cristalino desses adutos haverá, além da interação doador-receptor, outras, como as pontes de halogênio (1). O ganho de energia dependerá então de vários outros termos, inclusive o termo devido a geometria do cristal (termo de Madelung). As grandezas $\Delta_I H^\ominus$, $\Delta_M H^\ominus$ e $\Delta_D H^\ominus$ refletem também, cada qual do seu ângulo, essas interações várias.

15.3) A $\Delta v(P = 0)$, como podemos observar na tabela 15.1, varia da mesma maneira que $\Delta_I H^\ominus$, não variando porém como as de-

mais grandezas tabeladas.

Muitos fatos e teorias da Química baseiam-se no princípio de que certas propriedades dos elementos (ou dos átomos dos elementos) são invariantes. Como exemplo temos a eletronegatividade(58). Qualitativamente falando este princípio é de grande utilidade.

Williams e colaboradores (54,55), mostram que a relação (soma dos potenciais de ionização)/(carga do íon)² em função do raio do cátion, dá uma medida da falta de blindagem dos orbitais de baixa energia pelos elétrons internos.

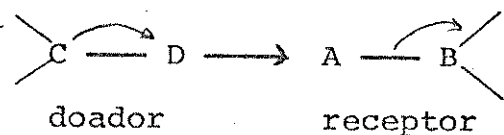
Quanto maior a blindagem, maior vai ser o caráter iônico nas ligações que este elemento vai formar. Para o caso do Zn, Cd e Hg, teremos que o "caráter iônico do elemento" está na ordem Cd > Zn > Hg. Isto também passa a ser evidenciado por esses autores na comparação de alguns dados termo-químicos. Nos dados da tabela 15.2 observamos também essa "anomalia do cádmio".

Por outro lado Lindqvist (1) formula uma regra empírica: "uma alta heteropolaridade resulta numa ligação fraca", aplicável aos adutos já mencionados no cap. 1. Neste caso, para um mesmo ligante, teríamos uma maior heteropolaridade para o Cd, daí uma ligação mais fraca, o que explicaria um menor $\Delta v(P = O)$ para seu respectivo aduto.

Gutmann (59), baseando-se nas idéias de Lindqvist, formula uma "abordagem empírica às interações moleculares". Apresenta a seguinte regra: "A formação de uma ligação coordenada induz a polarização das ligações adjacentes nas moléculas reagentes. Existe uma relação inversa entre a força da ligação

coordenada e a distância interatômica das ligações adjacentes".

Assim:



e quanto mais intensa a ligação doador-receptor, maiores serão as distâncias entre C — D e A — B.

Dos adutos estudados por Lindqvist (1), e também nos haletos de Zn, Cd e Hg, o Cd é o que mais tende a formar cadeias por pontes de halogênio (de dímeros às infinitas). Isto se pode perceber nos cloretos (tabela 15.2): apesar de ter uma energia de ligação M-Cl (tanto covalente ou iônica) menor, o CdCl_2 tem uma entalpia de sublimação maior que do ZnCl_2 e do HgCl_2 .

Este tratamento também explicaria a "anomalia do cádmio": a formação de pontes de halogênio no sólido daria um ganho de energia que compensaria o enfraquecimento da ligação M-O que seria traduzido pelo $\Delta v(P = 0)$

De qualquer forma, estas considerações evidenciam que há uma necessidade maior de dados experimentais sobre esses adutos. Também, pela complexidade desses sistemas é difícil prever (ou explicar) a existência, ou não, de relações entre dados espectroscópicos e termoquímicos, uma vez que cada um traz informações sobre coisas bem diferentes, às vezes.

Tabela 15.1

$$A \equiv \text{kJ mol}^{-1}$$

Aduto	$\Delta_R H^\ominus / A$	$\Delta_F H^\ominus / A$	$\Delta_I H^\ominus / A$	$\Delta_M H^\ominus / A$	$\Delta \bar{\nu}(\text{P-O}) / \text{cm}^{-1}$	$\Delta_D H^\ominus / A$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	-(51, 1 $\pm$ 1, 3)	-(587 $\pm$ 50)	-2805	-332	34	117
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	-(16, 3 $\pm$ 0, 3)	-(528 $\pm$ 50)	-2554	-320	13	82
$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TPPO}$	-(12, 3 $\pm$ 0, 4) (a) -(12, 6 $\pm$ 0, 8) (b)	-(358 $\pm$ 50)	-2730	-227	28	78

(a) em dioxano (ver caps. 3 e 4)

(b) em 1,2 dicloroetano (ver caps. 3 e 4)

Tabela 15.2

A = kJ/mol

Substância	$\Delta_f H^\ominus / A$	$\Delta_s H^\ominus / A$	$\Delta_L H^\ominus (M-Cl) / A$	$\Delta_C H^\ominus / A$
ZnCl ₂ (s)	-415,05	148,9	1293	-2622
CdCl ₂ (s)	-391,50	172,4	1182	-2405
HgCl ₂ (s)	-224,3	83,3	1283	-2586
TPPO (s)	-(60,2±25,1)	66,0	-	-

16. Referências

- (1) I. Lindqvist, "Inorganic adduct molecules of oxo-compounds", Springer-Verlag (1963).
- (2) C.T. Mortimer, "Reaction Heats and Bond Strengths", Pergamon Press (1962).
- (3) R.S. Drago and N.A. Matwiyoff, "Acids and Bases", Rayton Education Company (1968).
- (4) J.D. Cox and G. Pilcher, "Thermochemistry of organic and organometallic compounds", Academic Press (1970).
- (5) N.M. Karayannis, C.M. Mikulski and L.L. Pytlewski, Inorg. Chim. Acta, 5 (1971) 69.
- (6) T.N. Naumova, T.S. Vvendesкая and B.D. Stepin, Russian Chem. Rev., 41 (1972) 485.
- (7) F.A. Cotton, R.D. Barnes and E. Bannister, J. Chem. Soc. (1960) 2199.
- (8) M.J. Frazer, W. Gerrard and R.T. Twaits, J. Inorg. Nucl. Chem., 25 (1963) 641.
- (9) I.P. Goldshtein, A.A. Muratova, E.N. Guryanova, V.P. Plekov, T.A. Pestova, E.S. Shcherbakova, R.R. Shifrina and A.N. Pudovik, J. Gen. Chem. URSS, 45 (1975) 1653.
- (10) B.N. Laskorin, V.V. Yakshin, L.I. Sokal'skaia, Doklady Chem., 215 (1974) 595.
- (11) A.A. Shvets, O.A. Osipov, E.G. Amarskii and O.A. Moiseeva, J. Gen. Chem. URSS, 42 (1972) 821.

- (12) E.G. Amarskii, A.A. Shvets and O.A. Osipov, J. Gen. Chem., 45 (1971) 881.
- (13) O.L. Alves, Y. Gushiken, Y. Haase e Y. Kawano, comunicação pessoal, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- (14) P.O. Kinnel, I. Lindqvist and M. Zackrisson, Acta Chem. Scand., 13 (1959) 1159.
- (15) M. Zackrisson and K.I. Aldén, Acta Chem. Scand., 14 (1960) 994.
- (16) M.F. Lappert, J. Chem. Soc. (1962) 542.
- (17) D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halow, S.M. Bailey and R.H. Schumm (eds.) - "Selected Values of Thermodynamic Properties", Technical Note 270-3. National Bureau of Standards: Washington DC (1968).
- (18) M.L. McGlashan, Specialist Periodical Report, Chemical Thermodynamics, vol. 1, M.L. McGlashan (ed), cap. 1, The Chemical Society (London) (1973).
- (19) "Manual of symbols and Terminology for Physico-Chemical quantities and Units", M.L. McGlashan (ed). Pure appl. Chem. (1970) 21, 1.
- (20) M.L. McGlashan, "Physicochemical Quantities and Units". The Royal Institute of Chemistry (London), 2nd edition (1971).
- (21) E.A. Guggenheim, "Elements of Chemical Thermodynamics", 2nd ed., The Royal Institute of Chemistry (London) 1970.

- (22) A.F. Bedford and C.T. Mortimer, J. Chem. Soc., (1960) 1622 (o cálculo do desvio foi revisto em (4)).
- (23) J.C. Barnes and C.S. Duncan; J.C.S. Dalton (1972) 1732 (entre outros).
- (24) L. Brewer, G.R. Somayajulu and E. Brackett, Chem. Rev., 63 (1963) 111.
- (25) O. Kubaschewski, E. LL. Evans and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", International Series of Monographs in Metal Physics and Physical Metallurgy, vol. 1, 4nd ed., Pergamon Press (1967).
- (26) W.B. Guenther, "Química Analítica", Edgard Blücher (1972).
- (27) R.T. Hamilton, J.A.V. Butler, J. Chem. Soc. (1932) 2283.
- (28) A.I. Vogel, "A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis including elementary Instrumental Analysis", Longman (1961).
- (29) D. Christov, Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci., 16(2) (1963) 177, Chem. Abst., 60 (1964) 1310g.
- (30) A. Michaelis and H. Von Saden, Annalen 229 (1885) 285.
- (31) R.H. Pickard and J. Kenyon, J. Chem. Soc., (1906) 262.
- (32) I. Lindqvist and G. Olofsson, Acta Chem. Scand., 13 (1959) 1753.
- (33) N.A. Lange, "Handbook of chemistry", 10th ed. McGraw Hill (1967).
- (34) A. Findlay, "Práticas de Fisicoquímica" Editorial Medico-Ci-rurgica" Buenos Aires (1955).

- (35) P. Pascal, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Mason & Cie, 4 (1958) 629.
- (36) Manual do Sistema Calorimétrico LKB-8700. LKB-Produkter AB, Bromma, Suécia.
- (37) International Union of Pure and Applied Chemistry, Comission on Physicochemical measurements and Standards Sub-comission on calibration and Test Materials. E.F.G. Henrigton, ed., Pure and Appl. Chem. 40 (1974) 392.
- (38) W.F. Koch, D.L. Biggs and H. Diehl, Talanta, 22 (1975) 637.
- (39) J. Irving, I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 18 (1964) 195.
- (40) S. Sunner, I. Wadsö, Sci. Tools, 13 (1966) 1.
- (41) G. Ojelund, I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 21 (1967) 1838.
- (42) J.D. Hill, G. Ojelund, I. Wadsö, J. Chem. Thermodynamics, 1 (1969) 111.
- (43) C.E. Vanderzee, D.L. King, J. Chem. Thermodynamics 4 (1972) 675.
- (44) J.L. Curnutt, Ph. D. Thesis, University of Nebraska, 1968. Citado em (43).
- (45) S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 2 (1970) 535.
- (46) J.M. Sturtevant, "Physical Methods of Organic Chemistry", 2nd ed., A. Weissberger, ed., vol. 1, Part I, cap. XIV, Interscience Publisher (1949).
- (47) Manual do "Diferencial Scanning Calorimeter, Perkin-Elmer Corporations, Norwalk, Conn., U.S.A..

- (48) D.C. Ginnings, G.T. Furukawa, J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 522 (citada na ref. (47)).
- (49) G.B. Deacon and J.H.S. Green, Spectrochim. Acta 24A (1968) 845.
- (50) I. Barin, O. Knacke; "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer Verlag and Verlag Stahleisen m.b.H. (1973).
- (51) G.J. Janz, "Thermodynamic Properties of Organic Compounds" (ed. rev.), Academic Press (1968).
- (52) R.C. Reid and T.K. Sherwood, "The properties of gas and liquids", 2nd, McGraw-Hill Book Company (1968).
- (53) P.I. Gold, "Estimating Thermophysical Properties of Liquids, part 2 - Critical Properties", Chem. Eng., (1968) 185.
- (54) R.J.P. Williams and J.D. Hale, Struct. Bonding, 1 (1966) 249.
- (55) C.S.G. Phillips and R.J.P. Williams, "Inorganic Chemistry", Oxford University Press (1966).
- (56) G. Olofsson and I. Olofsson, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 7231.
- (57) R.S. Drago, Struct. Bonding, 15 (1973) 73.
- (58) J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry", Harper & Row (1972).
- (59) V. Gutmann, Coord. Chem. Rev., 15 (1975) 207.
- (60) G.L. Squires, "Practical Physics", McGraw-Hill, London (1968).