

Este exemplar corresponde à versão
final da tese aprovada pela banca examinadora

Cláudio Molli

Campinas, 30 de junho de 1992

ENTALPIAS PADRÃO MOLAR DE SOLUÇÃO E
ESTUDOS ENTÁLPICOS ENVOLVENDO O SISTEMA
ÉSTER ORGÂNICO- SOLVENTE

Sirlei Roca
Tese de Mestrado

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Entalpias padrão molar de solução e
estudos entálpicos envolvendo o sistema
éster orgânico-solvente

SIRLEI ROCA

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airolidi*

CAMPINAS

- 1992 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

526616-20

Dedico este trabalho :

Aos meus pais, pelo total incentivo
recebido durante toda minha vida,

À minha irmã e meus sobrinhos, pela
alegria que sempre me proporcionaram,

e, principalmente, ao meu noivo Bento,
pela paciência e dedicação durante
todo tempo.

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Claudio Airoidi, pela amizade e orientação;
- Ao Instituto de Química, pela oportunidade oferecida na realização deste trabalho;
- Aos professores Aécio Pereira Chagas e José A. Simoni pelas sugestões e discussões;
- Ao CNPq, pelo auxílio financeiro concedido;
- A todos os funcionários da UNICAMP, que direta ou indiretamente contribuíram com este trabalho, mas especialmente à Neusa Maria Couto, pela ajuda técnica;
- e, finalmente, a todos meus colegas de graduação e pós-graduação pela amizade e apoio, os quais não serão citados nominalmente, a fim de não haver esquecimentos.

ÍNDICE

	página
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	15
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	16
3.1. Preparação e Purificação dos Solutos.....	16
3.2. Purificação dos Solventes.....	17
3.3. Medidas Calorimétricas.....	18
3.3.1. Sistema Calorimétrico.....	19
3.3.2. Calibração do Sistema Calorimétrico.....	21
3.3.3. Preparação das Ampolas.....	22
3.3.4. Cálculo da Entalpia Padrão Molar de Solução, $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
4.1. Entalpias Padrão Molar de Solução.....	29
4.1.1. Componentes da Entalpia Padrão Molar de Solução.....	37
4.2. Entalpia Padrão Molar de Cavidade de Referência..	46
4.3. Entalpia Padrão Molar de Formação de Cavidade....	48
4.4. Entalpia Padrão Molar de Interação.....	54
4.5. Entalpia Padrão Molar de Vaporização.....	64
4.6. Entalpia Padrão Molar de Solvatação.....	74
5. CONCLUSÕES.....	80
6. BIBLIOGRAFIA.....	83
7. APÊNDICE A.....	93
8. APÊNDICE B.....	105

SIMBOLOGIA

cal	=	caloria
cm ³	=	centímetro cúbico
°C	=	graus Celsius
C _p ^o	=	capacidade calorífica padrão molar a pressão constante
C _v ^o	=	capacidade calorífica padrão molar a volume constante
d	=	densidade, em gcm ⁻³
dce	=	1,2-dicloroetano
g	=	gasoso
G _{cav}	=	energia livre para a formação de cavidade
hex	=	hexano
J	=	joule
K	=	Kelvin
kJ	=	quilojoule
l	=	líquido
N _a	=	número de Avogadro (6,0223 × 10 ²³)
Pa	=	pascal
p _c	=	pressão crítica
Q _{obs}	=	calor observado
R	=	constante universal dos gases (8,3143 J K ⁻¹ mol ⁻¹ ou 1,987 cal K ⁻¹ mol ⁻¹)

r	=	raio do cilindro
s	=	sólido
S	=	área superficial molar
T	=	temperatura absoluta, em kelvin
T_b	=	temperatura de ebulição
T_c	=	temperatura crítica
T_R	=	temperatura reduzida
tcc	=	tetracloreto de carbono
V	=	volume molar
V_c	=	volume crítico
α	=	coeficiente de expansão térmica isobárica
β	=	compressibilidade isotérmica
$\Delta_{cav} H_m^\circ$	=	entalpia padrão molar de formação de cavidade
$\Delta_{cavr} H_m^\circ$	=	entalpia padrão molar de cavidade de referência
$\Delta_{int} H_m^\circ$	=	entalpia padrão molar de interação soluto-solvente
$\Delta_{sep} H_m^\circ$	=	entalpia padrão molar de separação das moléculas do soluto
$\Delta_{sol} H_m^\circ$	=	entalpia padrão molar de solução
$\Delta_{solv} H_m^\circ$	=	entalpia padrão molar de solvatação

$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ$ = entalpia padrão molar de vaporização

σ = tensão superficial

ω = fator acêntrico de Pitzer

$\text{\AA}$ = angstrom = 10^{-10} m

ÍNDICE DE FIGURAS

página

Capítulo 1. Introdução

Figura 1.	Ciclo termoquímico da formação de uma solução.	4
-----------	---	---

Capítulo 3. Parte experimental

Figura 1.	Esquema do vaso calorimétrico do sistema de precisão LKB-8700.	20
Figura 2.	a) Ampola aberta; b) ampola fechada com a amostra líquida.	22
Figura 3.	Efeito térmico da solução de acetato de etila em 100 cm ³ de n-hexano.	24
Figura 4.	Efeito térmico da solução de acetato de etila em 100 cm ³ de 1,2-dicloroetano.	25
Figura 5.	Gráfico de Q_{obs} versus o número de moles de acetato de n-butila em n-hexano.	28

Capítulo 4. Resultados e discussões.

Figura 1.	Entalpia padrão molar de solução de ésteres (kJmol ⁻¹) versus o número de carbonos (x ou y) existentes nos radicais do soluto. ...	32
Figura 2.	Ciclização dos acetatos de alquila.	33

Figura 3.	Entalpia padrão molar de solução (kJmol^{-1}) versus o raio do solvente ($\text{\AA}$).	38
Figura 4.	Entalpia padrão molar de formação de cavidade (kJmol^{-1}) versus área do soluto ($\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) para o 1,2-dicloroetano.	49
Figura 5.	Entalpia padrão molar de formação de cavidade (kJmol^{-1}) versus área do soluto ($\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) para o n-hexano.	50
Figura 6.	Entalpia padrão molar de formação de cavidade (kJmol^{-1}) versus raio do solvente ($\text{\AA}$) usando acetato de etila como soluto.	53
Figura 7.	Entalpia padrão molar de interação (kJmol^{-1}), para o 1,2-dicloroetano, versus volume molar ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$) dos ésteres.	56
Figura 8.	Entalpia padrão molar de interação (kJmol^{-1}), para o n-hexano, versus o volume molar ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$) dos ésteres.	56
Figura 9.	Ciclo termoquímico da entalpia padrão molar de solvatação.	70
Figura 10.	Entalpia padrão molar de solvatação (kJmol^{-1}) versus o número de grupos metilas (n) do radical alcoólico dos acetatos de alquila.	76
Figura 11.	Entalpia padrão molar de solvatação (kJmol^{-1}) versus o número de grupos metilas (n) do radical ácido dos alcenoatos de etila.	77

ÍNDICE DE TABELAS

página

Capítulo 3. Parte experimental.

Tabela 1.	Valores da temperatura de ebulição dos ésteres estudados, à pressão atmosférica.	18
Tabela 2.	Entalpia de dissolução do THAM em 100 ml de HCl 0,1 moldm ⁻³ a 298 K.	21
Tabela 3.	Dados experimentais da solução de acetato de n-butila em n-hexano.	27

Capítulo 4. Resultados e Discussões.

Tabela 1.	Entalpia padrão molar de solução dos ésteres em 1,2-dicloroetano.	30
Tabela 2.	Entalpia padrão molar de solução dos ésteres em n-hexano.	30
Tabela 3.	Entalpia padrão molar de solução de acetato de etila em vários solventes.	35
Tabela 4.	Valores de temperaturas de ebulição e crítica e de pressão crítica para os compostos utilizados.	47
Tabela 5.	Entalpia padrão molar de cavidade de referência calculadas para solutos e solventes utilizados.	48

Tabela 6.	Volume molar dos solutos (ésteres) e entalpia padrão molar de formação de cavidade em 1,2-dicloroetano (dce) e n-hexano (hex). ...	49
Tabela 7.	Raio dos solventes e entalpia padrão molar de formação de cavidade usando acetato de etila como soluto.	52
Tabela 8.	Entalpia padrão molar de interação éster-solvente.	54
Tabela 9.	Entalpias padrão molar de interação de vários solventes com acetato de etila.	57
Tabela 10.	Dados dos solventes necessários para o cálculo da entalpia de formação de cavidade teórica.	59
Tabela 11.	Entalpia padrão molar de formação de cavidade teórica em 1,2-dicloroetano (dce) e n-hexano (hex).	60
Tabela 12.	Entalpia padrão molar de formação de cavidade teórica para vários solventes, usando acetato de etila como soluto.	61
Tabela 13.	Entalpia padrão molar de interação teórica dos ésteres com 1,2-dicloroetano (dce) e n-hexano (hex).	62
Tabela 14.	Entalpia padrão molar de interação teórica de vários solventes, usando acetato de etila como soluto.	63
Tabela 15.	Valores do fator acêntrico de Pitzer (ω) para os solutos e solventes.	66

Tabela 16.	Valores da capacidade calorífica a pressão constante, coeficiente de expansão térmica e compressibilidade isotérmica para os solventes.	67
Tabela 17.	Valores da capacidade calorífica a pressão constante, coeficiente de expansão térmica e compressibilidade isotérmica para os solutos.	68
Tabela 18.	Valores da entalpia padrão molar de vaporização calculada e de literatura para os compostos utilizados.	69
Tabela 19.	Valores da entalpia padrão molar de vaporização calculada e de literatura para os solutos e solventes.	72
Tabela 20.	Entalpia padrão molar de solvatação de ésteres pelos solventes 1,2-dicloroetano e n-hexano.	75

RESUMO

Título : Entalpias padrão molar de solução e estudos entálpicos envolvendo o sistema éster orgânico-solvente.

Autor : Sirlei Roca

Orientador : Prof. Dr. Claudio Airolidi

Endereço : Instituto de Química, UNICAMP
Caixa Postal 6154, 13.081 - Campinas, SP - Brasil.

As entalpias padrão molar de solução, $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$, de ésteres carboxílicos, foram determinadas, via calorimetria de reação-solução a 298,15K, através da dissolução de $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{COO}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3)$ ($x = 0,1,2,4$ e $y = 0$ a 4) em diversos solventes à diluição infinita. Neste processo, as entalpias foram obtidas através de : 1) variação da cadeia carbônica, nos ésteres nos solventes 1,2-dicloroetano (dce) e n-hexano (hex), por exemplo, acetato de n-butila em dce ($-0,93 \pm 0,03 \text{ kJmol}^{-1}$) e em hex ($5,20 \pm 0,03 \text{ kJmol}^{-1}$) e 2) dissolução de acetato de etila em vários solventes, como acetona ($0,42 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$), etanol ($4,39 \pm 0,12 \text{ kJmol}^{-1}$) e tetracloreto de carbono ($0,94 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$).

A entalpia padrão molar de formação de cavidade foi obtida através da $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$ e correlaciona-se com : a) a área molar dos ésteres, para ambos solventes e b) o raio dos vários solventes. As entalpias padrão molar de interação foram obtidas a partir das entalpias padrão molar de formação de cavidade, mostrando uma correlação com a área molar dos solutos : (a) $\Delta_{\text{int}} H = - (28,94 \pm 2,67) - (1,75 \pm 0,11)V^{2/3}$ para o dce e (b) $\Delta_{\text{int}} H = - (17,77 \pm 5,17) - (3,13 \pm 0,21)V^{2/3}$ para o hex.

As entalpias padrão molar de vaporização dos solutos e solventes, obtidas através de $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$, apresentaram valores concordantes com a literatura. Por exemplo, para o propionato de etila obteve-se $40,25 \text{ kJmol}^{-1}$ (literatura, $39,27 \text{ kJmol}^{-1}$). As entalpias padrão molar de solvatação dos ésteres, obtidas das $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$, apresentaram comportamento diferenciado entre os solventes. O acetato de metila apresentou a entalpia padrão molar de solvatação $-33,38 \text{ kJmol}^{-1}$ (dce) e $-21,40 \text{ kJmol}^{-1}$ (hex). Esta entalpia mostrou uma correlação com o número de grupos metílenos dos ésteres para o dce ($\Delta_{\text{solv}} H_m^\circ = -(3,63 \pm 0,18)n - (29,42 \pm 0,59)$) e para o hex ($\Delta_{\text{solv}} H_m^\circ = -(5,23 \pm 0,29)n - (17,11 \pm 0,96)$). Este conjunto de dados termoquímicos comprovam a existência de interações diferenciadas entre os ésteres e os solventes, as quais dependem da similaridade das propriedades dos solutos e dos solventes.

ABSTRACT

TITLE : Standard molar enthalpies of solution and enthalpic studies involving organic ester-solvent system.

AUTHORESS : Sirlei Roca

SUPERVISER : Prof. Dr. Claudio Airoidi

ADDRESS : Instituto de Química, UNICAMP
Caixa postal 6154, 13081 - Campinas, SP - Brasil

The standard molar enthalpies of solution, $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$, of carbonilic esters, were determined via reaction-solution calorimetry at 298.15K, by dissolution of $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{COO}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3(l))$ ($x = 0, 1, 2, 4$ and $y = 0$ to 4) in various solvents at infinite dilution. In this process, the enthalpies were obtained by using : 1) carbonylic chain variation in esters in 1,2-dichloroethane (dce) and n-hexane (hex) solvents, for example in n-butylacetate in dce ($-0.94 \pm 0.03 \text{ kJmol}^{-1}$) and in hex ($5.20 \pm 0.03 \text{ kJmol}^{-1}$), and 2) dissolution of ethylacetate in various solvents, such acetone ($0.42 \pm 0.01 \text{ kJmol}^{-1}$), ethanol ($4.39 \pm 0.12 \text{ kJmol}^{-1}$) and carbon tetrachloride ($0.94 \pm 0.01 \text{ kJmol}^{-1}$).

The standard molar enthalpy of cavity formation was obtained by using $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$ and correlated with : a) molar area of esters in both solvents, and b) the radius for various solvents. The standard molar enthalpies of interaction were obtained through the standard molar enthalpies of cavity formation, showing a correlation with the molar area of solutes : (a) $\Delta_{\text{int}} H = - (28.94 \pm 2.67) - (1.75 \pm 0.11)V^{2/3}$ for dce and (b) $\Delta_{\text{int}} H = - (17.77 \pm 5.17) - (3.13 \pm 0.21)V^{2/3}$ for hex.

The standard molar enthalpies of vaporization of solutes and solvents, obtained by means of $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$, showed values in agreement with the literature. For example, for ethylpropionate the value obtained was 40.25 kJmol^{-1} (literature 39.27 kJmol^{-1}). The standard molar enthalpies of solvation of esters, obtained by using $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$, showed different behaviours among the several solvents. The methylacetate showed the standard molar enthalpy of solvation $-33.38 \text{ kJmol}^{-1}$ (dce) and $-21.40 \text{ kJmol}^{-1}$ (hex). This enthalpy showed a correlation with methylene number group of esters for dce ($\Delta_{\text{solv}} H_m^\circ = -(3.63 \pm 0.18)n - (29.42 \pm 0.59)$) and for hex ($\Delta_{\text{solv}} H_m^\circ = -(5.23 \pm 0.29)n - (17.11 \pm 0.96)$). This series of thermochemical data prove the existence of different interactions among esters and solvents, which depend on the similarities of the solute and solvent properties.

1. INTRODUÇÃO

Todo processo físico, químico ou biológico é acompanhado de absorção ou liberação de calor,¹ ou seja, provoca uma variação de entalpia no sistema. Esta variação é função da intensidade do processo e pode ser diretamente medida por técnicas calorimétricas,² cujos valores obtidos podem auxiliar na compreensão e análise do processo, no sistema considerado.

As técnicas calorimétricas podem ser aplicadas na determinação de diversas entalpias, associadas a um sistema em particular. As diferenças entre estas entalpias, obtidas de um mesmo sistema, residem na maneira de obtenção e na finalidade a qual se destina e recebem as mais variadas denominações, destacando-se entre outras, a entalpia de solução e a de formação. Quando existe a determinação das entalpias em diversas temperaturas, pode-se também obter a capacidade calorífica do sistema, ou de uma substância em particular.²

Um grande interesse pela calorimetria tem surgido com relação à sua utilização em sistemas biológicos, onde sua utilização auxilia na compreensão de problemas de nutrição, metabolismo e doenças em animais,³⁻⁶ na determinação do metabolismo de plantas,⁷⁻⁹ além do uso farmacêutico,¹⁰ ecológico¹¹⁻¹³ e industrial.¹⁴⁻¹⁷

Dentre as medidas possíveis em calorimetria, pode-se citar aquelas relacionadas à formação de soluções, ou seja, que implicam numa variação térmica provocada pela mistura de duas ou mais substâncias, em quaisquer estados físicos, para formar uma solução.¹⁸ Neste tipo de calorimetria têm-se a possibilidade da obtenção de informações a respeito das interações que ocorrem entre os componentes da solução, e que dependem das propriedades dos próprios componentes.

Deve-se lembrar que, uma solução pode ser considerada sólida, líquida ou gasosa, de acordo com os componentes utilizados para a sua formação. Em particular, a solução

líquida pode ser obtida através da mistura de frações molares dos componentes ou através da dissolução de pequena massa de um dos componentes em uma grande quantidade do outro componente do sistema. Quando tal fenômeno acontece, tem-se a chamada diluição infinita e os componentes têm denominações que estão relacionadas às participações na solução, assim, a substância usada em pequena quantidade é o soluto enquanto que o solvente é a substância que recebe o soluto em seu interior.

Nos dias atuais, existe um grande interesse em diversas áreas da química e em bioquímica, no que diz respeito às propriedades destas soluções. Isto deve-se aos efeitos que podem ser provocados pelos solventes, nas proporções de materiais obtidos, ou seja, nas razões e mecanismos de algumas reações, na natureza das interações iônicas, em soluções eletrolíticas, e hidrofóbicas, na propriedade conformacional de proteínas e outras moléculas orgânicas,^{2,19} que se refletem em processos como a extração por solvente e na solubilidade.²⁰

Um grande número de estudos foram feitos através da obtenção dos valores de entalpia de solução, a fim de avaliar-se a influência do solvente sobre um soluto. Neste contexto vale a pena citar dois aspectos que utilizam a calorimetria para a observação do comportamento, tanto envolvendo eletrólitos, ou seja, sais dissolvidos, como moléculas não-eletrolíticas, como por exemplo, moléculas orgânicas.

Com relação ao comportamento de eletrólitos em diversos solventes, este aspecto pode ser ilustrado pelas medidas de entalpia de adsorção de diversos cátions metálicos sobre a sílica gel funcionalizada.²¹ Estas medidas indicaram um comportamento diferenciado de um mesmo cátion, dissolvido em solventes diferentes.

No que tange às moléculas orgânicas, a influência do solvente foi verificada na intercalação de aminas em fosfato de titânio cristalino.²² Após a dissolução das aminas em diferentes solventes, ocorria a intercalação, cujas diversas

soluções de aminas provocaram efeitos diferentes sobre a intercalação. Como exemplo, a intercalação de metilamina, onde foi usado água, gerou uma entalpia de $-(49,99 \pm 0,21) \text{ kJmol}^{-1}$ enquanto que a intercalação da mesma amina em 1,2-dicloroetano a entalpia foi de $-(55,74 \pm 0,06) \text{ kJmol}^{-1}$.

Um uso da entalpia padrão molar de solução, que é a entalpia obtida a uma pressão de 101325 Pa e relaciona-se com um mol da substância, foi utilizada para a determinação de dados termoquímicos sobre compostos como adutos e quelatos.²⁹ Neste particular, a entalpia obtida pode ser melhor expressa como entalpia padrão molar de reação-solução.

Com adutos metálicos²⁴⁻²⁶ foram obtidos dados de entalpia padrão molar de reação-solução. A partir desta foram determinadas outras entalpias como a de formação, nos estados sólido e gasoso, a reticular e a de decomposição. Os compostos utilizados foram haletos de zinco, cádmio e mercúrio com diversos ligantes, incluindo doadores contendo oxigênio,²⁴ nitrogênio²⁵ e enxofre.²⁶

A entalpia padrão molar de reação-solução pode também ser utilizada para a determinação da entalpia de formação de quelatos do grupo do fósforo, e do grupo do zinco com sais de dialquilditioicarbamatos de dialquilamônio, com conseqüente determinação do valor médio da entalpia de formação da ligação metal-enxofre^{27,28}, que é o valor médio necessário para romper a ligação tipo MY, onde Y é o átomo doador ligado ao metal M. Determinação semelhante foi realizado utilizando-se metais lantanídicos com uma β -dicetona como quelante, estabelecendo-se os valores de entalpia média de formação da ligação metal-oxigênio.²⁹

A calorimetria de solução prova, assim, sua utilidade no fornecimento de dados sobre um sistema, diretamente, como os valores de entalpia de solução, ou indiretamente, através de dados derivados da entalpia de solução.

A entalpia de solução é definida, como já foi dito, como a variação de entalpia provocada pela combinação de uma certa quantidade de um soluto particular, com uma quantidade específica de solvente, originando uma solução.³⁰ Entretanto, para que se possa formar uma solução verdadeira é necessário que ocorram algumas modificações no soluto e no solvente. No caso do soluto, é necessário que haja uma quebra da estrutura existente entre suas moléculas para que estas possam interagir melhor com o solvente. Identicamente, deve ocorrer uma quebra de estrutura entre as moléculas do solvente para que possa ser criado um espaço no interior do solvente, no qual será acomodada a molécula do soluto. Por fim, novas interações devem ser consideradas entre moléculas do soluto e moléculas do solvente.

Todas estas contribuições que formam a entalpia de solução, $\Delta_{\text{sol}} H$, podem facilmente ser visualizadas com o auxílio de um ciclo termoquímico, como exposto na figura 1.1.

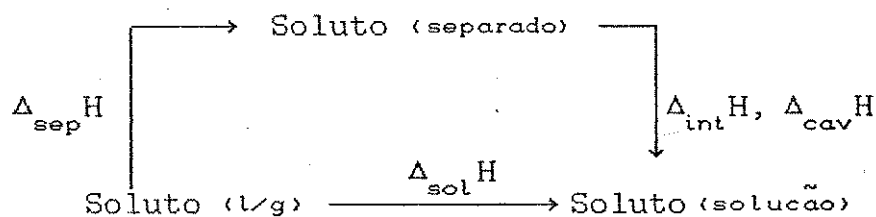


Figura 1.1. Ciclo termoquímico da formação de uma solução.

O ciclo termoquímico da figura 1.1, pode então ser traduzido em uma expressão matemática, após a aplicação da lei de Hess, a qual facilita a compreensão do mesmo :

$$\Delta_{\text{sol}} H = \Delta_{\text{sep}} H + \Delta_{\text{cav}} H + \Delta_{\text{int}} H \quad (1.1)$$

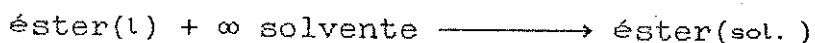
onde $\Delta_{sep}H$ é a variação de entalpia necessária para se separar as moléculas do soluto, sem haver mudança de fase, e que é chamada de entalpia de separação; $\Delta_{cav}H$ é a variação de entalpia necessária para a separação das moléculas do solvente, com o intuito da formação de uma cavidade em seu interior, com tamanho e forma apropriados para acomodar a molécula do soluto, e é chamada de entalpia de formação de cavidade e $\Delta_{int}H$ é a variação de entalpia gerada, após a inserção da molécula do soluto na cavidade formada, pela interação das moléculas do solvente com a molécula do soluto através das paredes da cavidade e denomina-se entalpia de interação.^{31,32}

Outro termo que poderia ter sido levado em conta, sendo o mesmo dependente da concentração da solução final, é uma variação de entalpia devido à interação entre as moléculas do soluto.³³ Mas, em casos de soluções à diluição infinita, que é aqui considerada e vai receber especial atenção, esta entalpia não deve ser adicionada, uma vez que na condição de diluição infinita as moléculas do soluto estão totalmente envolvidas pelas moléculas do solvente e, portanto, não existem interações entre as mesmas, fazendo com que esta contribuição seja nula.

Como se vê, a entalpia de solução, no caso de diluição infinita, é resultado de um somatório de outras entalpias, tendo cada um dos termos uma contribuição diferenciada. No caso das entalpias de separação e de formação de cavidade, elas ocorrem através do afastamento de moléculas com a ruptura das interações entre as moléculas da substância, seja do soluto ou do solvente, respectivamente, o que irá produzir uma variação endotérmica da entalpia. Na entalpia de interação, o que ocorre é a formação de novas interações entre o soluto e o solvente, produzindo uma variação exotérmica.³⁴ Pode-se concluir, então, que a entalpia de solução produzirá uma variação endo ou exotérmica no sistema, de acordo com a maior ou menor contribuição das variações das entalpias endotérmicas, em relação à contribuição da entalpia que provoca um efeito exotérmico.

Do ponto de vista prático, a entalpia de solução pode ser obtida experimentalmente. Este fato a torna importante pois, através dela, pode-se obter informações sobre a interação do solvente com o soluto e sobre alguns fenômenos que ocorrem em solução.

Neste trabalho, o uso da calorimetria será feito com o intuito da determinação da entalpia de solução de ésteres carbonílicos em diversos solventes, a fim de se obter maiores informações a respeito das interações que ocorrem em solução. A dissolução dos ésteres em solventes será feita considerando-se uma diluição infinita. Neste caso, o soluto, o éster, será dissolvido em uma grande quantidade de solvente, porção esta considerada infinita quando comparada à quantidade utilizada do soluto. Então, o soluto ficará totalmente envolvido por moléculas do solvente, formando uma solução. Deste modo, a dissolução pode ser descrita de forma genérica como :



O sistema éster-solvente mereceu atenção, na dissolução de diversos ésteres alifáticos³⁵⁻³⁷ em água. O interesse no uso deste solvente é devido à sua grande importância nos sistemas biológicos e a melhor compreensão do que se passa com as moléculas e biomoléculas em água, uma vez que este é o solvente das células. Esta é o motivo do interesse de muitos químicos com a estrutura e a estabilidade de biomoléculas em solução aquosa sem presença de íons,³⁸ uma vez que as mesmas interagem através de pontes de hidrogênio com a água. Neste processo o próprio solvente compete com as pontes de hidrogênio intramolecular da biomolécula, tendo como consequência uma mudança na estabilidade da mesma.³⁹⁻⁴¹ Nas células vivas, ainda teremos a influência da presença de íons em solução.

Uma aplicabilidade deste estudo foi realizado com o objetivo de melhor compreensão das possíveis interações dos radicais hidrofóbicos de fosfolipídeos, que são moléculas longas de ácidos graxos conectadas ao glicerol, através de ligações via ésteres.^{35,42} Deste modo, fez-se dissolução de ésteres líquidos em água para, através de ciclo termoquímico, determinar a entalpia padrão molar de solução do éster gasoso em solução aquosa.

Uma pesquisa dentro da mesma linha que pode ser vista como um complemento do caso anterior, inclui o comportamento dos ésteres em solução aquosa, quando se tem a presença de eletrólitos na solução. Estes eletrólitos estão presentes em organismos vivos e interferem na quantidade de produto obtido, ou seja, na razão da catálise de compostos químicos. Os pesquisadores envolvidos^{36,37} fizeram uso das entalpias de solução dos ésteres em solução aquosa, com e sem eletrólitos, para a determinação da entalpia de transferência do éster, da água para a solução salina. Foi observado neste trabalho que, com o aumento da concentração do eletrólito na solução há um aumento no valor da entalpia de transferência, para um mesmo soluto. Para diferentes solutos em uma mesma concentração de eletrólito, há um aumento na entalpia de transferência, com o aumento do número de carbonos nos acetatos de alquila. Os valores dos comportamentos descritos estão mostrados em forma de gráficos nas referências citadas.

Utilizando como solvente o tetracloreto de carbono, foi feita a determinação da entalpia de solução do éster acetato de etila.⁴³ Entretanto, não foi feito um estudo sistemático com ésteres, apenas a determinação deste valor, com o intuito de comparação com outros valores de entalpia, para outras substâncias químicas que formam pontes de hidrogênio.

A literatura descreve amplamente a utilização de frações molares dos solutos de interesse, ou seja, os ésteres, em mistura com outras substâncias consideradas o segundo compo-

nente, como exemplo, os alcanos, com a finalidade da obtenção das propriedades de excesso, como pode ser visto com o volume, a entalpia e a energia livre. Esta mistura pode ser generalizada na forma :

$$n \text{ éster} + (1 - n) \text{ componente 2} === (\text{éster} + \text{componente 2})$$

onde n é a fração molar utilizada do éster.

O sistema éster-alcano foi mais explorado de forma sistemática com respeito a seu comportamento, frente ao aumento da cadeia carbonílica de ambos os componentes, ou seja, com o aumento da cadeia alifática em ambos os lados da carbonila nos ésteres e da cadeia alifática dos alcanos,⁴⁴⁻⁵⁰ como será visto a seguir, sendo que a explicação será com base na entalpia de excesso e quando a fração utilizada for 0,5, ou seja $n = 0,5$. Ressalta-se também que, as explicações que se seguem podem ser encontradas em todas as referências já citadas.

Em todos os sistemas estudados,⁴⁴⁻⁵⁰ a entalpia de excesso mostrou ter valores endotérmicos, além de um comportamento frente ao aumento do número de carbonos igual em todos os casos, qualquer que fosse o tamanho do radical carbonílico do éster ou o tamanho da cadeia carbônica do alcano.

Nos estudos realizados com o aumento do número de carbonos na cadeia alifática dos alcanos, observou-se um efeito de aumento na endotermicidade da entalpia de excesso, efeito este denominado de "efeito do tamanho". Este comportamento foi interpretado através do aumento na polarizabilidade do alcano com o aumento da cadeia. Deste modo, a interação dipolo-dipolo induzido, que aparece entre o éster e o alcano, adquire valores maiores, provocando um aumento na endotermicidade da entalpia de excesso.

Um efeito contrário sobre o valor da entalpia de excesso foi encontrado, quando foi aumentado o número de carbonos nas cadeias carbonílicas do éster, ou seja, observou-se uma queda na endotermicidade da entalpia de excesso. Este comportamento contrário ao anterior foi atribuído à diminuição da polaridade do grupo carboxílico do éster, devido à presença de um maior número de grupos CH_2 .

Deve-se ressaltar que, os estudos abrangeram ésteres de cadeia curta, como o acetato de metila, e longa, como o caso do n-pentadecanoato de metila, e alcanos pequenos e longos, como o n-pentano e o n-pentadecano, respectivamente. Infelizmente, não foi possível exibir dados obtidos, uma vez que estão em forma de gráficos e os dados da fração molar de 0,5 foram estimados a partir destes.

Apesar de não utilizarem uma sistemática de pesquisa como o descrito acima, outros dados foram obtidos com o sistema éster-alcano, sendo que foi observado o mesmo comportamento dos valores de entalpia de excesso com a variação do número de carbonos no radical. Aqui acontece uma diminuição do valor com o aumento da cadeia alifática do éster e um aumento de valor com o aumento da cadeia alifática do solvente.⁵¹⁻⁵³

Idênticos estudos sobre as propriedades de excesso foram realizados para o sistema éster-álcool.⁵⁴⁻⁵⁹ Pode-se notar que neste novo sistema éster-álcool foi utilizado um componente polar e formador de pontes de hidrogênio, contrariamente ao caso anterior, que tratou do sistema éster-alcano.

Os valores encontrados para a entalpia de excesso foram igualmente endotérmicos, mas comparando os valores obtidos para os alcanos e para álcoois, com o mesmo número de carbonos, observa-se que para um alcano é mais endotérmico do que para um álcool.

A entalpia de excesso demonstrou uma queda na endotermicidade com o aumento do número de carbonos no éster e um aumento neste efeito quando aumentado o número de carbonos

no álcool, este comportamento é similar ao encontrado no sistema éster-alcano.

Para a combinação éster-cloroalcano^{60,61} foram obtidos poucos dados de propriedades de excesso. Tomando, novamente, a entalpia de excesso, o que se observa é um processo igualmente endotérmico, cujo comportamento, em relação ao aumento de número de carbonos, quer seja no éster ou no cloroalcano, é idêntico ao encontrado para os sistemas contendo alcanos e álcoois.

Do levantamento bibliográfico constata-se que existem poucas informações a respeito das interações de ésteres com solventes. Desta forma, a obtenção de outros resultados termoquímicos podem contribuir para um melhor entendimento do comportamento dos ésteres em solução.

No processo interativo em solução deve-se abordar, necessariamente, o comportamento de ambos componentes. O maior enfoque feito levou em conta o comportamento do soluto, até o presente momento. Deve-se agora considerar o comportamento de um soluto frente às características de polaridade de um solvente.

Fuchs e colaboradores⁶²⁻⁶⁷ realizaram diversos trabalhos neste sentido com a utilização de vários tipos de solutos, como alcanos, alcenos e cetonas, e os mais diversos tipos de solventes : apolares, que pode ser representado pelos alcanos, e polares, representado por álcoois e compostos aromáticos como benzeno e derivados. Nestes trabalhos foram realizados estudos com o intuito de se relacionar os dados com o aumento da cadeia do soluto, para qualquer que fosse o conjunto de solventes utilizados. Notou-se um comportamento linear da entalpia de solução do gás com o número de grupos CH_2 , o qual foi obtido através da entalpia de solução do líquido. Deve ser lembrado que, este comportamento encontrado lembra os dados obtidos com as entalpias de excesso, descritas anteriormente.

Estes trabalhos também comprovaram a existência de uma forte dependência entre o valor da entalpia de solução do gás com a polaridade do solvente utilizado, quando usou-se um único soluto em diversos solventes. Desse modo, quando faz-se a dissolução de uma substância gasosa em um solvente polar, esta entalpia de solução deverá ser mais exotérmica, ou seja, mais favorecida, do que a entalpia encontrada, quando a mesma substância gasosa é dissolvida em um solvente apolar. A dissolução da acetona, por exemplo, apresentou uma entalpia de solução de $(9,70 \pm 0,29) \text{ kJmol}^{-1}$ em n-heptano, valor bem menos exotérmico do que o valor encontrado em 1,2-dicloroetano, $-(1,59 \pm 0,08) \text{ kJmol}^{-1}$.

Apesar de usar uma substância com presença de carbonila, como exemplo acetona, este tipo de estudo não chegou a abranger os compostos de nosso interesse, ou seja, o éster. Isto abre uma nova possibilidade de estudo em relação à conduta do éster frente à diferentes solventes, sempre auxiliados pela entalpia de solução.

A entalpia de solução de um gás pode também ser denominada de entalpia de solvatação de uma molécula, a qual já foi obtida para ésteres em água e em cicloexano.³⁴ Esta entalpia mostrou forte dependência do aumento de número de carbonos do éster, bem como da capacidade de interação dos solventes, ou seja, os valores obtidos para a água, que é solvente fortemente polar, foram maiores em módulo, do que os obtidos para o cicloexano, que é um solvente apolar.

Outra grandeza termoquímica que pode ser obtida por via calorimétrica, é a entalpia de vaporização de um composto, que consiste na variação de entalpia provocada pela sua transição do estado líquido para o gasoso. Esta entalpia é uma importante propriedade física da fase condensada de um composto,³⁸ uma vez que ela fornece, como a entalpia de solução, informações sobre a energética das ligações.³¹

Um dos métodos de sua obtenção, através de calorimetria, baseia-se na condensação ou na vaporização da substância, que está em estudo. Através desta técnica pode-se obter a variação térmica durante a condensação, ocorrendo um processo exotérmico na transição do estado gasoso para o líquido. No caso da utilização da vaporização, mede-se a variação térmica fornecida para que uma massa conhecida de uma substância passe do estado líquido para o gasoso.³¹

Esta técnica calorimétrica é de difícil aplicação e em muitos casos, como em biomoléculas, a obtenção de dados é dificultada uma vez que, a substância pode sofrer decomposição com o aumento da temperatura necessária, em princípio, para vaporizá-la.

Este problema foi contornado através de proposições de métodos estimativos para a obtenção da entalpia de vaporização, os quais baseiam-se em diversas propriedades físicas e estruturais dos compostos, sendo que algumas técnicas são descritas na literatura.⁶⁸⁻⁷⁰

Muitas técnicas utilizam propriedades físicas, como as da região crítica dos compostos, o que dificulta a sua aplicabilidade, uma vez que em muitos casos esses dados não estão disponíveis. Além disso, outro fator que dificulta a utilização de algumas técnicas é seu alto grau de complexidade, o que faz com que sua aplicabilidade seja demorada, o que a torna indesejável.⁶⁹

Um dos métodos propostos para o cálculo da entalpia de vaporização envolve contribuição devido a cada grupo formador da molécula de interesse.⁷⁰ Esta metodologia estimativa dos valores de entalpia de vaporização foi testada para um grande número de substâncias lineares, tais como n-alcanos, álcoois e ésteres alifáticos, e demonstrou ser uma técnica que apresenta uma boa concordância entre os valores obtidos com os de literatura. Além da concordância, verificou-se a existência de uma relação linear entre a entalpia de vaporização calculada e

o aumento do número de carbonos da cadeia alifática dos compostos. Deste modo, para a estimativa da entalpia de vaporização de um composto de uma dada série, é necessário o prévio conhecimento da relação linear de outras substâncias da mesma série.

Outra metodologia de estimativa⁶⁸ envolve um conhecimento prévio da entalpia de vaporização de diversos alcanos, lineares ou não, para se poder obter o valor da entalpia de vaporização de um composto de qualquer classe, como álcool e cetonas. Em princípio, deve-se encontrar a equação que relaciona a entalpia de vaporização dos alcanos, com o número de átomos de carbonos quaternário e não quaternários, equação esta que tem a forma : $\Delta_{vap}H = a n_c + b n_q + c$, onde n_c é o número de átomos de carbonos não quaternários, n_q é o número de átomos de carbonos quaternários, os valores a e b são os coeficientes da relação e c é o valor de RT , na temperatura desejada. Para esta equação servir para outras classes de compostos químicos, deve-se estabelecer o valor de uma constante característica para cada classe, a qual será acrescida à equação encontrada para os alcanos. Esta é obtida através da diferença entre a entalpia de vaporização de um composto da classe desejada, obtida experimentalmente, e o valor da entalpia de vaporização do alcano que contém a mesma porção carbônica exibida no composto de estudo.

Uma das dificuldades deste método estimativo é a necessidade da obtenção de valores experimentais de entalpia de vaporização, o que pode reduzir a sua aplicabilidade, uma vez que essa obtenção nem sempre é possível.

Outro método estimativo encontrado para o cálculo de uma entalpia de transição de fase, a entalpia de sublimação, envolve a noção de que, a partir da entalpia de solução de um aduto em solvente apropriado e com o auxílio de um ciclo termoquímico pode-se obter a entalpia de sublimação, que pode ser definida como a variação de entalpia necessária para transferir um composto do estado sólido para o gasoso.⁷¹

O conhecimento da entalpia de sublimação é de grande importância para a determinação das entalpias de atomização da molécula e, conseqüentemente, a entalpia de ligação.²⁴ Entretanto, para um grande número de compostos de coordenação, que compreende os adutos, esta entalpia não pode ser obtida experimentalmente, devido à decomposição dos mesmos ou outros efeitos associados com suas propriedades.

Este novo método de obtenção, que se utiliza da entalpia de solução, pode ser usado para a determinação da entalpia de sublimação de adutos. Os valores obtidos mostra uma fácil aplicabilidade. Estes foram comparados com outra metodologia estimativa, na qual a entalpia de sublimação do aduto pode ser igualada à entalpia de sublimação, ou vaporização, de um mol do ligante,⁷² a qual é suportada experimentalmente por dados de entalpia de sublimação para adutos que sofrem este processo⁷³ e que apresentam seus valores em torno de $\pm 10 \text{ kJmol}^{-1}$ dos valores da entalpia de sublimação dos ligantes. Deste modo, o valor encontrado para o aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}$ (tppo é trifenilfosfinóxido) foi 102 kJmol^{-1} , para a primeira estimativa, e 168 kJmol^{-1} , levando em conta a sublimação do ligante.

Portanto, têm-se uma nova perspectiva para a obtenção de dados de um sistema, através da entalpia de solução, que é a entalpia de vaporização, ou sublimação, dependendo do ciclo termoquímico utilizado.

Depois de todas as considerações apresentadas, este trabalho procurará obter diversas entalpias relacionadas com o sistema éster-solvente, a partir da entalpia padrão molar de solução, para uma melhor compreensão deste sistema. Além disso, o método estimativo da entalpia padrão molar de vaporização através do uso da entalpia padrão molar de solução será testado para os compostos utilizados.

O sistema éster-solvente envolverá a utilização de ésteres carboxílicos de cadeia alifática (acetatos de metila, etila, n-propila, n-butila e n-amila, propionato de etila, n-buti-rato de etila e n-hexanoato de etila) e diversos solventes (n-hexano, n-heptano, cicloexano, tetracloreto de carbono, entre outros.)

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como finalidade o estudo entálpico do sistema éster-solvente, sendo utilizados os acetatos de metila, etila, n-propila, n-butila e n-amila e os alcanatoatos de etila, propionato, n-butanoato e n-hexanoato de etila. Neste processo deve-se obter a entalpia padrão molar de solução à diluição infinita destes ésteres com os solventes n-hexano, n-heptano, ciclohexano, tetracloreto de carbono, acetona, etanol, 1,2-dicloroetano e dioxano.

Os dados calorimétricos são úteis para a verificação da existência de possível relação da entalpia de solução com o aumento da cadeia alifática dos ésteres em 1,2-dicloroetano e n-hexano ou com a variação de solventes, quando fixo o éster. Serão procuradas correlações entre as várias entalpias obtidas, a partir da entalpia de solução com as propriedades físicas dos solutos e dos solventes. Além disso, deseja-se propor um método estimativo da entalpia de vaporização para as substâncias utilizadas, a partir da entalpia de solução.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os métodos de preparação e purificação dos solutos, purificação dos solventes e condições de obtenção dos resultados calorimétricos.

3.1. Preparação e Purificação dos Solutos

A preparação e/ou purificação dos solutos, ou seja, dos ésteres utilizados, foi realizada de acordo com os métodos já descritos em literatura^{74,75} porém, como são importantes nesta tese, serão descritos a seguir. Em todos os casos, após o tratamento, que foi seguido de destilação, foi sempre recolhido a fração intermediária do destilado.

O tratamento dos ésteres será dividido em purificação e em preparação, uma vez que o procedimento para ambos os casos são semelhantes para os diferentes ésteres.

A) Purificação

Entende-se como purificação a secagem ou eliminação das impurezas que possam estar contidas no produto comercial.

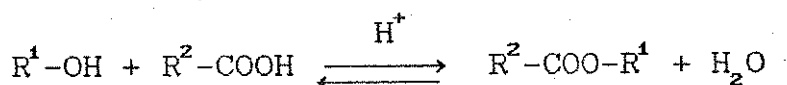
Os ésteres acetato de metila e acetato de etila (Merck) foram refluxados com anidrido acético por 6 e 4 h, respectivamente, a fim de eliminar quaisquer presença de álcoois correspondentes, ou seja, metanol e etanol, respectivamente.

Depois do período do refluxo, fez-se uma destilação fracionada do produto e o material coletado foi seco com carbonato de potássio anidro. O material seco foi então filtrado e novamente destilado.

Os ésteres acetato de n-butila (J.T.Baker), acetato de n-amila (Merck) e propionato de etila (Carlo Erba) foram secos com sulfato de magnésio anidro e destilados.

B) Preparação

As preparações foram feitas para a obtenção dos seguintes ésteres: acetato de n-propila, n-butirato de etila e n-hexanoato de etila. Generalizando, pode-se descrever a preparação como sendo o refluxo do álcool e do ácido de interesse tendo como catalisador da reação o ácido sulfúrico concentrado :



Usou-se, no caso destas preparações, um excesso do álcool e de 2 a 3% de ácido sulfúrico, em relação ao volume do álcool. Fez-se o refluxo de 12 h, para o acetato de n-propila, e 24 h, para o n-hexanoato de etila. No término do refluxo a fração orgânica, onde encontrava-se o éster resultante, foi separada do meio aquoso, lavada com solução saturada de bicarbonato de potássio, seco com sulfato de magnésio, ou sódio anidro, filtrado e destilado.

As destilações, em ambos os casos, ficaram em torno de 2 a 4°C da temperatura de ebulição dos ésteres, segundo os dados de literatura. A tabela 3.1 fornece os valores de temperatura de ebulição para os esteres utilizados, as quais foram retiradas de uma compilação de dados,⁷⁶ e os valores da temperatura de recolhimento da fração, com seus desvios obtidos a partir da escala do termômetro.

3.2. Purificação dos Solventes

A purificação dos solventes foi feita de acordo com os métodos descritos em literatura^{75,76} e que estão sumariamente descrito a seguir. Igualmente aqui, recolheu-se a fração intermediária para o uso em calorimetria.

Tabela 3.1. Valores da temperatura de ebulição dos ésteres utilizados, a pressão atmosférica.

Éster	temperatura ⁷⁶ de ebulição (°C)	temperatura de destilação (°C)
acetato de metila	56,32	53 ± 0,5
acetato de etila	77,11	74 ± 0,5
acetato de n-propila	101,55	99 ± 0,5
acetato de n-butila	126,20	125 ± 0,5
acetato de n-amila	149,20	146 ± 1,0
propionato de etila	99,10	96 ± 0,5
n-butirato de etila	121,55	119 ± 0,5
n-hexanoato de etila	166,00 ⁷⁷	162 ± 1,0

Os alcanos n-hexano, obtido na planta piloto do Instituto de Química, n-heptano (Nuclear) e cicloexano, (Merck) foram secos por uma noite com fita de sódio e destilados.

O etanol (Nuclear) foi tratado por uma noite com óxido de cálcio, que foi previamente calcinado a 900°C, por cerca de duas horas, e destilado.

A acetona (Rhodia) foi seca com sulfato de sódio anidro, refluxada por 2 h e destilada.

Os solventes 1,2-dicloroetano (Reagen), tetracloreto de carbono (Merck) e dioxano (Merck) foram utilizados sem tratamento prévio. Essa atitude foi tomada com base em experimentos anteriores feitos em nosso laboratório, onde notou-se a inexistência da presença de água nesses solventes.

3.3. Medidas Calorimétricas

As medidas calorimétricas foram feitas no calorímetro de precisão LKB-8700 através da técnica de quebra de ampolas. Uma breve explicação do equipamento utilizado e dos métodos de obtenção das entalpias de solução serão descritos a seguir.

3.3.1. Sistema Calorimétrico

O calorímetro isoperibólico utilizado consiste de um vaso de reação, de vidro borossilicato, com capacidade de 100 cm³, tendo em seu interior um termistor, uma resistência de aquecimento e um agitador de ouro (figura 3.1).

O vaso calorimétrico é preso a uma tampa de bronze cromado que, por sua vez, ajusta-se hermeticamente em um cilindro do mesmo material. A este conjunto denomina-se jaqueta calorimétrica.

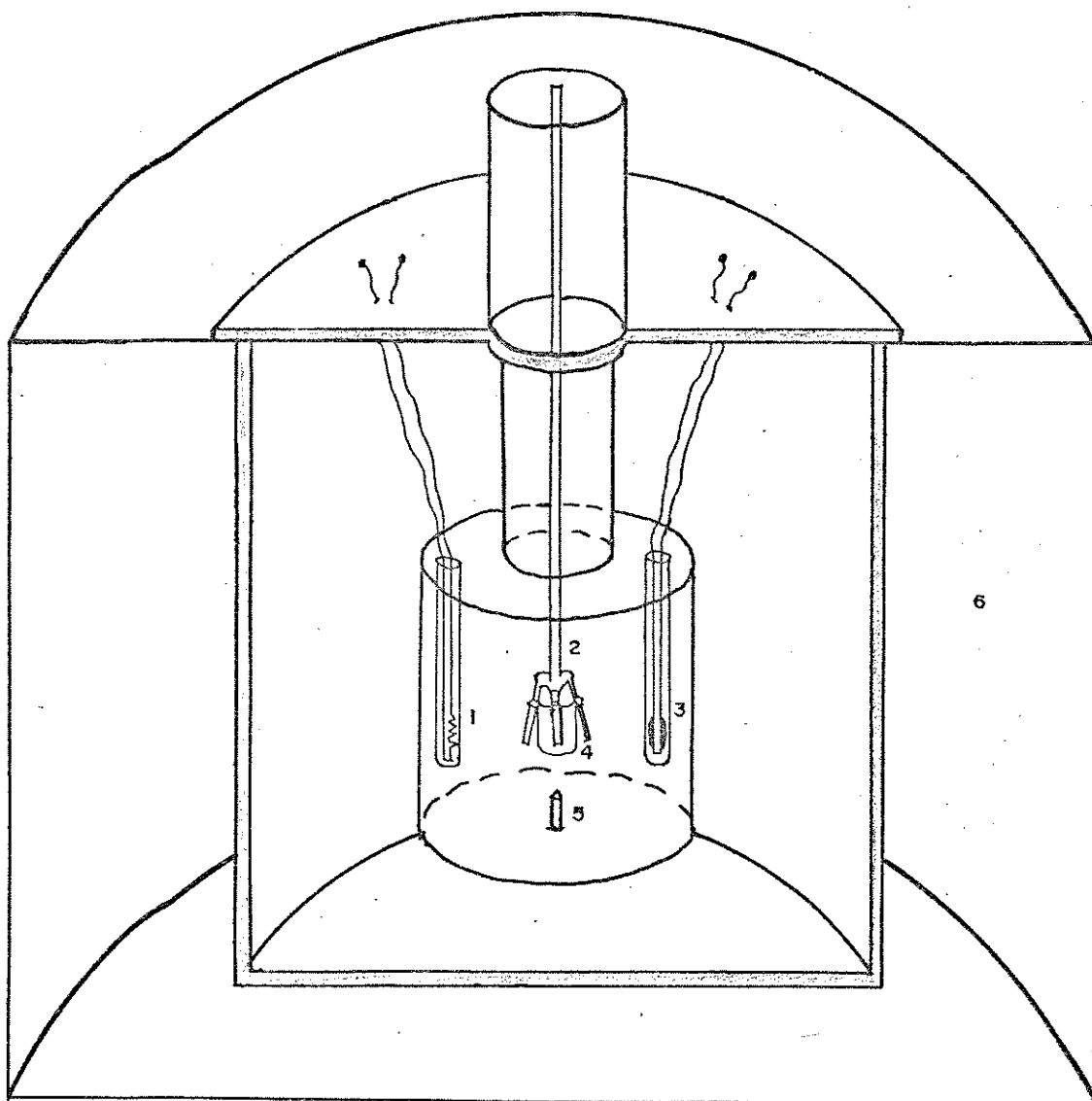
A jaqueta é, a seguir, colocada em contato com um banho termostatizado, mantido a 298,15 K com variação em torno de 0,01 K. Esse banho é regulado por um pré-termostato, marca Quimis, modelo Q.214.2, que mantém a temperatura da água a 297,65 K.

A ampola, que contém o soluto, é fixada nas hélices do agitador, como indicado na figura 3.1. Após a termostatização da jaqueta, a ampola é abaixada, através de um dispositivo próprio existente na tampa da jaqueta, até que atinja a ponta de safira existente no fundo do vaso calorimétrico e na quebra, com agitação, acontece a reação ou dissolução do soluto.

A dissolução do soluto provoca uma variação na temperatura do solvente contido no vaso calorimétrico e que é sentido pelo termistor. Este, de 2000 ohms e coeficiente de temperatura de 80 ohmsK⁻¹ a 298,15 K, amplia e registra o sinal por intermédio de uma ponte de Wheatstone (seis décadas, 0,01 a 6111,11 ohms), que utiliza um galvanômetro eletrônico, da Keithley Instruments, para a transmissão do efeito para o registrador, modelo RB 101 da ECB - Equipamentos Científicos do Brasil.

O uso da resistência de aquecimento, de valor 50 ohms a 298,15 K, é para efetuar a calibração elétrica com o auxílio do cronômetro eletrônico e uma fonte de corrente, mais estável que 1:50.000 e com potência regulável entre 20 e 500 mW.

A medida da resistência (ϵ) é feita por um potenciômetro com intervalo de medida entre 0,9900 e 1,01099 Volts.⁷⁸



- 1) resistor de calibração
- 2) agitador e suporte da ampola
- 3) termistor
- 4) ampola de vidro
- 5) ponta de safira
- 6) banho de água termostaticado

Figura 3.1. Esquema do vaso calorimétrico do sistema de precisão LKB 8700.

3.3.2. Calibração do Sistema Calorimétrico

A exatidão e a reprodutibilidade do aparelho foram testadas através da obtenção do valor da entalpia do processo de dissolução do tris(hidroximetil)aminometano (THAM) em uma solução de ácido clorídrico de concentração $0,1 \text{ moldm}^{-3}$, como mostra a reação



onde $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$ é a entalpia padrão de dissolução. Este processo é recomendado pela IUPAC para a calibração utilizada no aparelho.⁷⁹

Outros valores encontrados em literatura e o obtido em nosso laboratório estão mostrados na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Entalpia de dissolução do THAM em 100 ml de HCl $0,1 \text{ moldm}^{-3}$ a 298K.

Autor	$\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$ kJmol ⁻¹	Referência
Irving e Wadsö	29,727 ± 0,017	80
Sunner e Wadsö	29,752 ± 0,004	81
Ojelund e Wadsö	29,757 ± 0,008	82
Hill, Ojelund e Wadsö	29,744 ± 0,003	83
Vanderzee e King	29,748 ± 0,017	84
Curnutt	29,773 ± 0,016	84
Gunn*	29,736 ± 0,003	85
Nosso laboratório	29,778 ± 0,029	86

* valor recomendado pela IUPAC.⁷⁹

3.3.3. Preparação das ampolas

As ampolas utilizadas são feitas de vidro com forma cilíndrica (figura 3.2a) com um tubo, também de vidro para introdução da substância química a ser dissolvida no solvente, processo que ocorre no interior do vaso calorimétrico.

Com o auxílio de uma seringa, introduziu-se nas ampolas volumes diferentes, ou seja, massas diferentes do soluto de interesse. Ressalta-se que essa etapa foi realizada em atmosfera de nitrogênio e que o gás era previamente seco por sua passagem em colunas de hidróxido de sódio e sílica.

As ampolas eram então pesadas, em uma balança eletrônica Mettler H54AR, e refrigeradas, em suporte próprio, com água gelada ou nitrogênio líquido, no caso de materiais com mais baixo valor de ponto de ebulição.

Após a refrigeração, as ampolas eram seladas (figura 3.2b) com um micromaçarico. As quantidades de massa seladas ficaram na faixa de cerca de 20 a 350 mg.

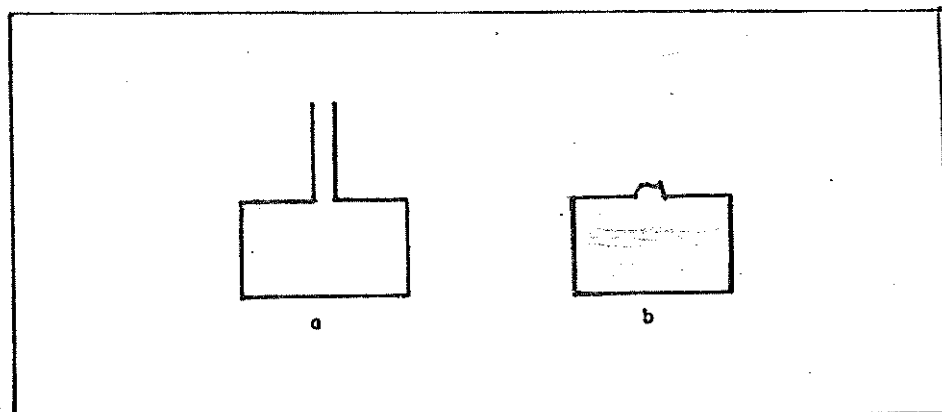


Figura 3.2. a) Ampola aberta e b) ampola fechada com a amostra líquida.

3.3.4. Cálculo da Entalpia Padrão Molar de Solução - $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$

As entalpias padrão molar de solução dos vários ésteres nos solventes utilizados foram obtidos através da comparação entre as variações de entalpia registradas na formação da solução e na calibração elétrica.

A variação de entalpia da dissolução ocorre com a quebra da ampola, contendo o soluto, no interior do solvente e da calibração elétrica, através da passagem de uma corrente pela resistência do vaso calorimétrico, lembramos que ambos os casos foram descritos na seção 3.3.1.

Uma vez que a variação na capacidade calorífica (ΔC_p) do sistema é desprezível, a calibração elétrica pode ser efetuada antes ou depois da quebra da ampola.

O cálculo da variação de entalpia é efetuado com o auxílio do método de Dickson,⁸⁷ onde usa-se a área entre as tangentes das curvas tempo-temperatura.

Para melhor ilustrar o método, serão usadas duas curvas referentes à formação da solução de 0,12669g de acetato de etila em 100 cm³ de n-hexano (figura 3.3) e à formação da solução de 0,18062g de acetato de etila em igual volume de 1,2-dicloroetano (figura 3.4). Salienta-se que a figura 3.3 representa variação entálpica endotérmica e a figura 3.4, variação entálpica exotérmica.

As curvas obtidas, após a quebra da ampola e da calibração, podem ser interpretadas através de sua divisão em segmentos distintos, e que podem ser extendidos a todas as curvas obtidas:

- $\overline{AB}$: linha base antes da quebra de ampola;
- $\overline{BC}$: deslocamento devido à variação de entalpia do sistema (formação da solução após a quebra da ampola);
- $\overline{CD}$: linha base após a quebra;
- $\overline{DE}$: deslocamento devido à calibração elétrica;
- $\overline{EF}$: linha base após calibração.

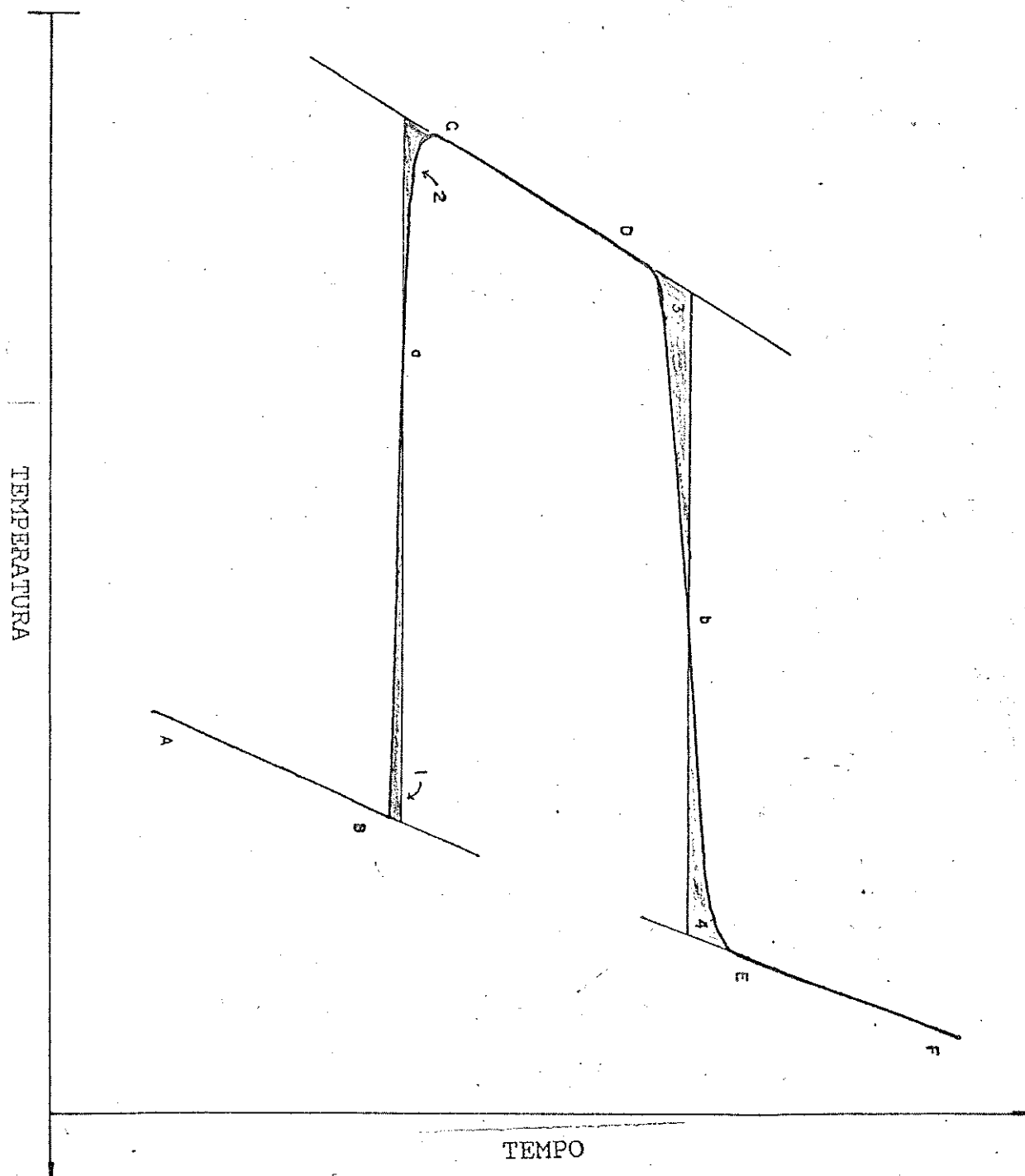


Figura 3.3. Efeito térmico da solução de acetato de etila em 100 cm³ de n-hexano.

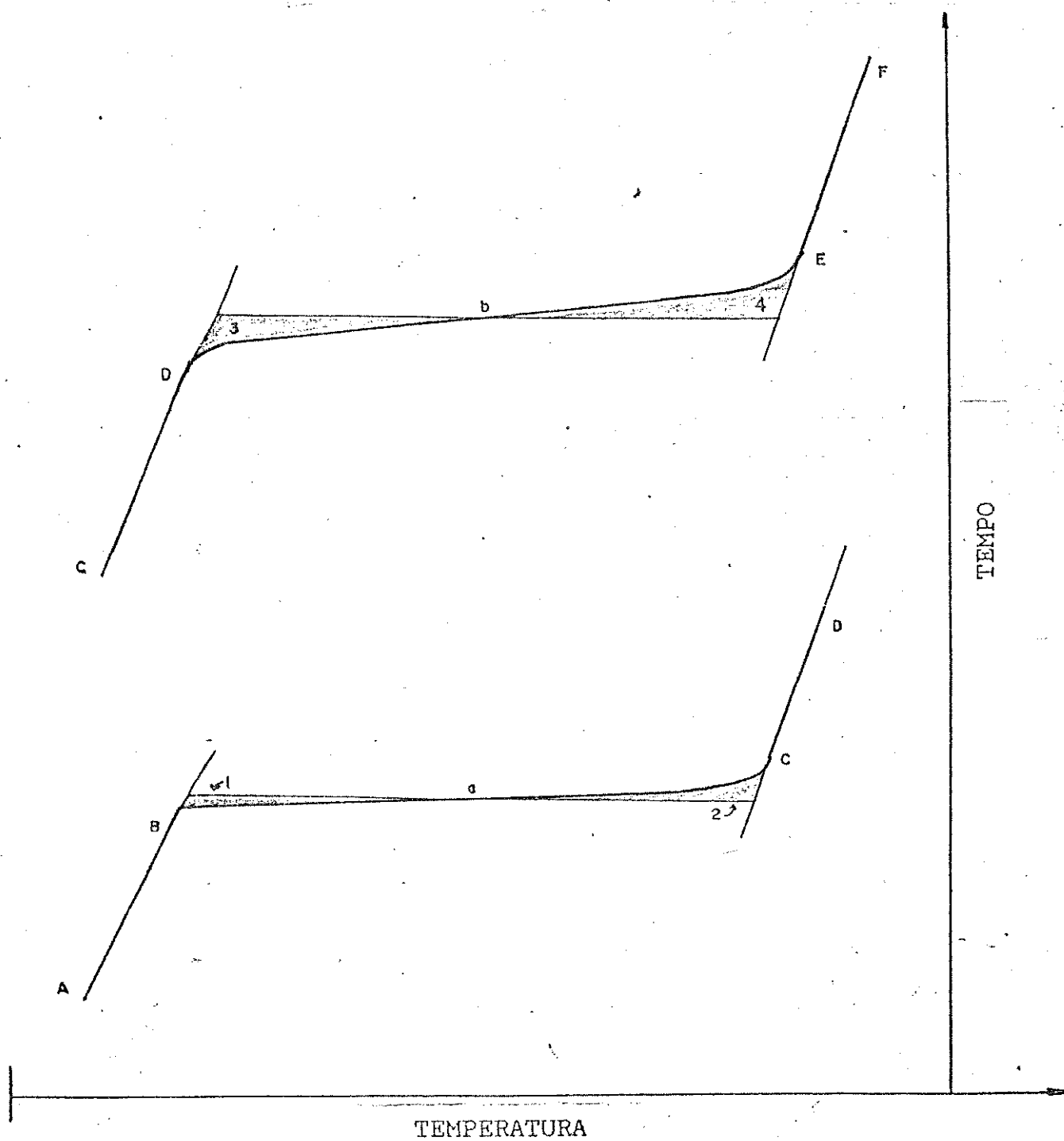


Figura 3.4. Efeito térmico da solução de acetato de etila em 100 cm^3 de 1,2-dicloroetano.

Os deslocamentos a e b são tomados quando as áreas de cada lado dos segmentos $\overline{BC}$ e $\overline{DE}$ são iguais ($1 = 2$ e $3 = 4$).

A calibração elétrica é feita através de aplicação de uma corrente i , por um período de tempo t , através de uma resistência R , o que resulta em dissipação de calor (Q_{calib}), ou variação de entalpia, e que é dado por :

$$Q_{calib} = R i^2 t \epsilon$$

onde ϵ é uma medida de resistência e assume os valores que foram anteriormente citados. Desse modo, obtêm-se o valor do deslocamento b , em joule, e então é possível a determinação da variação de entalpia devido à dissolução do soluto :

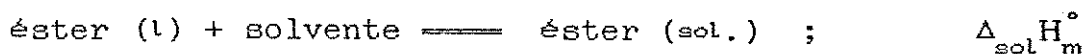
$$Q_{obs.} = Q_{calib} \frac{a}{b}$$

$$\text{Como, } Q_{obs} = n \Delta_{sol} H^{\circ}$$

$$\Delta_{sol} H^{\circ} = \frac{Q_{obs}}{n}$$

onde $\Delta_{sol} H^{\circ}$ é a entalpia de dissolução de uma quantidade n , em moles, de soluto que provoca um calor, Q_{obs} .

Para a determinação da entalpia padrão molar de solução, a partir de vários pontos, faz-se uso de um gráfico tendo como abcissa o número de moles do soluto e ordenada o Q_{obs} . O coeficiente angular da reta formada dá o valor de $\Delta_{sol} H_m^{\circ}$ do processo genérico:



Para a obtenção do coeficiente angular, neste caso e em todos os outros onde for requerido, fez-se uso do método dos mínimos quadrados.⁸⁸

Os valores experimentais obtidos, para os processos de solução de ésteres em solventes, encontram-se no apêndice A no final da tese. Foram utilizados de quatro a sete medidas calorimétricas para o cálculo de $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$.

Como exemplo, podem ser exibidos os valores obtidos no processo:

acetato de n-butila (l) + n-hexano $\longrightarrow$

acetato de n-butila(sol.) ; $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$

A tabela 3.3 mostra os valores de n e Q_{obs} para o caso e a figura 3.5 um exemplo do gráfico a ser construído para a determinação da entalpia de solução. Nesse caso em particular, o valor da entalpia de solução, dado pelo coeficiente angular da reta, foi de $5,20 \pm 0,03 \text{ kJmol}^{-1}$.

Tabela 3.3. Dados experimentais da solução de acetato de n-butila em n-hexano.

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{\text{moles}}$	$\frac{Q_{\text{obs}}}{J}$
0,10098	0,8693	4,461
0,12601	1,085	5,620
0,15914	1,370	7,208
0,18714	1,611	8,259
0,19424	1,672	8,776

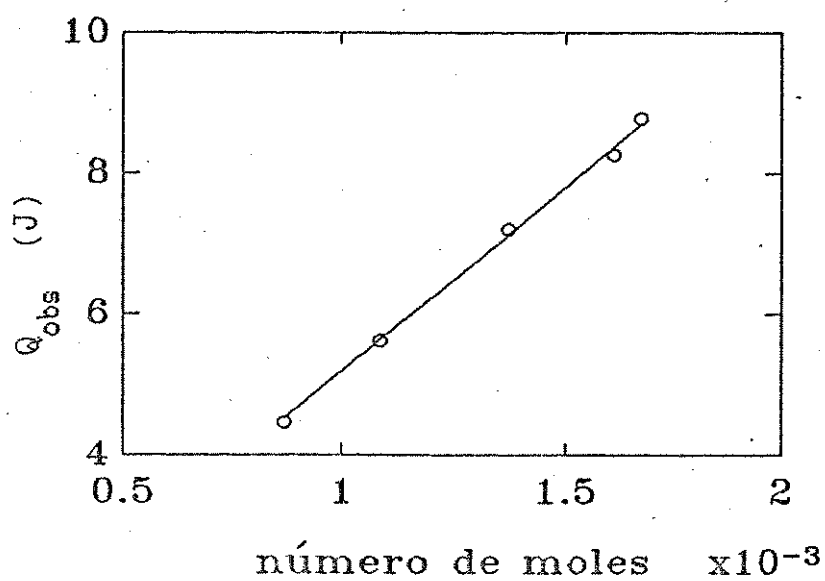


Figura 3.5. Gráfico de Q_{obs} versus número de moles de acetato de n-butila em n-hexano.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Entalpias Padrão Molar de Solução

Todas as entalpias utilizadas nesta tese serão padrão molar, uma vez que todas elas consideradas à pressão de 101325 Pa²³ e associadas a um mol de soluto.

As entalpias de solução obtidas, conforme a descrição da parte experimental, serão agrupadas em duas partes, de acordo com particularidades no estudo desejado. Na primeira parte tem-se as entalpias onde estudou-se o comportamento da dissolução de duas séries de ésteres, compreendendo acetatos de alquila e alcenoatos de etila, nos solventes n-hexano e 1,2-dicloroetano. Na segunda parte será estudado o comportamento da dissolução de um éster em particular, no caso acetato de etila, em vários solventes utilizados.

Nas tabelas 4.1 e 4.2 estão listados o volume molar dos solutos, o número de experimentos realizados (No. Exps.) e as entalpias de solução com os respectivos desvios da medida, compreendendo os dados da primeira etapa de estudo.

Os volumes foram obtidos, na maioria dos casos, a partir da densidade^{76,77} e da massa molar, caso nada seja indicado. Isso porque consideramos que não existe espaços intersticiais no interior dos líquidos,⁸⁰ assim sendo, o volume ocupado por um mol deste é dado pela razão massa molar/densidade. A exceção a este procedimento é o caso do n-hexanoato de etila, onde o volume molar foi calculado através do volume crítico e da temperatura reduzida.⁶⁹ Mais detalhes sobre a fórmula utilizada para o cálculo pode ser vista no apêndice B.

Nota-se uma diferença no sinal e nos valores das entalpias de solução quando são comparados os dois solventes. Assim, com exceção dos ésteres acetato de n-amila, n-butirato de etila e n-hexanoato de etila, todos os demais dão valores entálpicos negativos em 1,2-dicloroetano. Porém, em n-hexano, todos os valores são endotérmicos.

Tabela 4.1. Entalpia padrão molar de solução dos ésteres em 1,2-dicloroetano.

Soluto	Volume $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	No. Exps.	$\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$ kJmol^{-1}
acetato de metila	79,84	5	-1,04 $\pm$ 0,02
acetato de etila	98,49	4	-1,11 $\pm$ 0,01
acetato de propila	115,66	4	-0,71 $\pm$ 0,03
acetato de n-butila	132,55	5	-0,93 $\pm$ 0,03
acetato de n-amila	149,52	4	0,068 $\pm$ 0,002
propionato de etila	115,47	7	-0,80 $\pm$ 0,02
n-butirato de etila	132,92	4	0,15 $\pm$ 0,01
n-hexanoato de etila	159,15	7	1,26 $\pm$ 0,09

Tabela 4.2. Entalpia padrão molar de solução dos ésteres em n-hexano.

Soluto	Volume $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	No. Exps.	$\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$ kJmol^{-1}
acetato de metila	79,84	4	10,99 $\pm$ 0,23
acetato de etila	98,49	5	6,87 $\pm$ 0,16
acetato de propila	115,66	5	5,63 $\pm$ 0,04
acetato de n-butila	132,55	5	5,20 $\pm$ 0,03
acetato de n-amila	149,52	4	4,87 $\pm$ 0,03
propionato de etila	115,47	5	4,62 $\pm$ 0,03
n-butirato de etila	132,92	5	5,30 $\pm$ 0,16
n-hexanoato de etila	159,15	5	4,48 $\pm$ 0,09

Isso deve-se às diferenças de propriedade dos solventes em relação aos solutos. Como os ésteres são considerados compostos dipolares apróticos,⁹⁰ espera-se que haja uma dissolução favorecida nos solventes de mesmas características.

O 1,2-dicloroetano é classificado como um solvente dipolar aprótico.⁹⁰ Essas qualidades sugerem que a dissolução dos ésteres, nesse solvente, seja favorecida. Esse favorecimento, comprovado pelo valor de entalpia exotérmica, é devido à interação de um dos hidrogênios do solvente e o oxigênio carbonílico do éster, rompendo quaisquer interações que existiam entre as moléculas do soluto. Além disso, o 1,2-dicloroetano apresenta um deslocamento da densidade eletrônica para os átomos de cloro presentes na molécula, provocando uma deficiência eletrônica nos átomos de hidrogênio e, conseqüentemente, uma certa acidez destes átomos. Esse efeito fará com que os hidrogênios interajam melhor com a carbonila do éster, que tem um caráter básico.⁹¹

O n-hexano é considerado um solvente inerte, não apresenta acidez em seus hidrogênios, como no caso anterior. Por isso, sua interação com o oxigênio carbonílico sofrerá competição com as interações inter e intramoleculares dos ésteres. Deste modo, a dissolução dos ésteres em seu interior requer energia, ou seja, provoca uma variação de entalpia endotérmica, para que possa ocorrer.

As diferenças entre os processos que ocorrem entre os dois solventes estão explícitos nos resultados de solução do acetato de metila, como exemplo, onde os valores são -1,04 e 10,99 kJmol⁻¹, para os solventes 1,2-dicloroetano e n-hexano, respectivamente.

Levando em conta a estrutura genérica dos ésteres como sendo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{COO}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$, pode-se com o auxílio da figura 4.1, observar o comportamento da entalpia de solução em função do número de carbonos (x ou y) nos radicais.

No caso dos acetatos, o valor de x é zero, logo tem-se a variação de y de zero a 4. No caso dos alcanoatos o valor fixo é y, ou seja, y = 1 com a variação de x de zero a 4.

Observa-se que existe um comportamento distinto da entalpia padrão molar de solução, frente ao número de carbonos nos radicais entre os dois solventes.

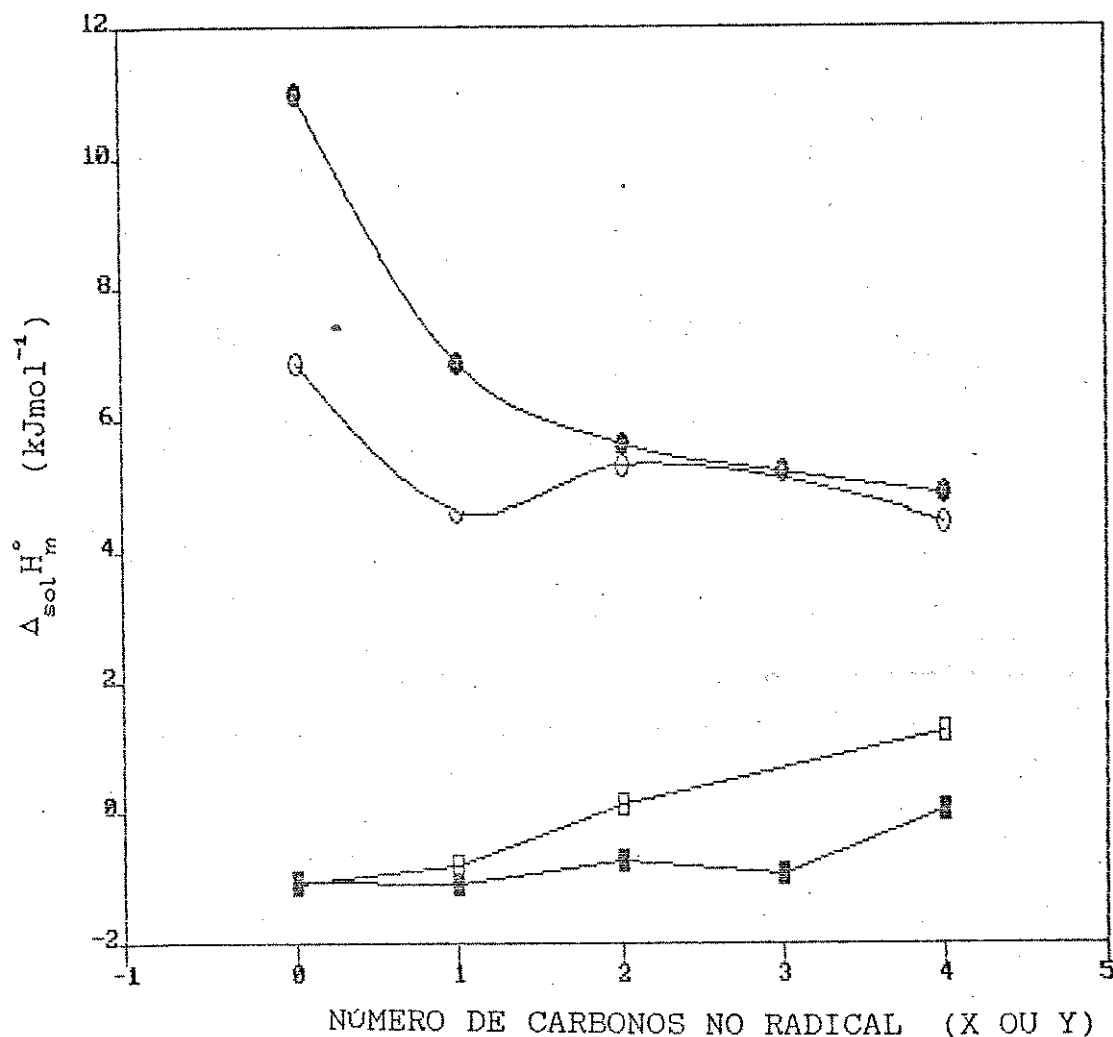


Figura 4.1. Entalpia padrão molar de solução de ésteres (kJmol^{-1}) versus o número de carbonos (x ou y) existentes nos radicais do soluto. Acetatos de alquila em: (■) 1,2-dicloroetano e (●) n-hexano; alcenoatos de etila em: (□) 1,2-dicloroetano e (○) n-hexano.

No caso do 1,2-dicloroetano, tem-se quase que uma linearidade no comportamento. O número de carbonos não provoca uma variação muito grande no valor da entalpia mas sim, um aumento da endotermicidade quase constante na entalpia, que acompanha o aumento do número de carbonos, o que não acontece no caso do hexano. Assim tem-se que, o aumento do número de carbonos provoca um decréscimo no valor da entalpia, com um valor mais endotérmico no éster propionato de etila, decrescendo novamente a partir do mesmo.

Para se poder explicar os comportamentos observados em ambos os solventes, inicialmente devemos ter em mente que a entalpia padrão molar de solução pode ser decomposta em três outras, como foi visto na introdução : a de separação, a de formação de cavidade e a de interação.

Salienta-se também que as entalpias de separação e de formação de cavidade tem contribuições endotérmicas e que a entalpia de interação tem contribuição exotérmica.

No caso dos acetatos, o aumento de cadeia carbônica provoca uma ciclização no éster,⁵² como pode ser observado na figura 4.2. Isto foi comprovado pela variação no coeficiente de absorção molar da vibração $\nu_{C=O}$ via espectroscopia de infra-vermelho⁵² e é devido à interação do oxigênio carbonílico e um dos hidrogênios do grupamento $-CH_3$ terminal da cadeia. Por exemplo, o valor do coeficiente de absorção molar do acetato de metila é de, aproximadamente, 750 cm^{-1} enquanto que para o acetato de etila este valor cai para cerca de 690 cm^{-1} , voltando a subir no acetato de n-propila (720 cm^{-1}).

Essa ciclização ocorre nos acetatos, formando anéis de 7 membros, a partir do acetato de propila, sendo que com o aumento da cadeia, essa ciclização ocorre, mas a interação entre o hidrogênio e o oxigênio da carbonila enfraquece.

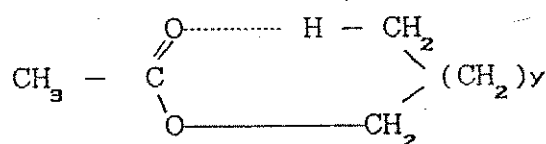


Figura 4.2. Ciclização dos acetatos de alquila.

Levando em conta esta ciclização pode-se, então, explicar a variação na entalpia de solução. Ocorrendo a ciclização tem-se menor interação intermolecular entre as moléculas do soluto,⁶¹ o que diminui o valor da entalpia de separação. Isto acontecendo, pode haver diminuição no volume da molécula do éster, o que fará com que a cavidade criada no solvente seja menor, com conseqüente diminuição do valor da entalpia de

formação de cavidade. Deste modo, vê-se que existe um comportamento similar, em ambos os solventes, no sentido de que as contribuições endotérmicas irão diminuir.

Outra interação que deve ser enfraquecida é aquela entre as moléculas do soluto e as do solvente pois, a ciclização dificulta esta interação. Como consequência, a interação intramolecular do éster bloqueia o acesso total à carbonila. Este efeito é sentido com maior intensidade pelo n-hexano, que pelas suas propriedades não apresenta acidez em seus hidrogênios, diminuindo o valor na entalpia de interação.⁵⁹ Já no caso do 1,2-dicloroetano, que possui acidez nos hidrogênios, este bloqueio quase não influencia no valor da mesma entalpia.

Somando-se todas essas contribuições tem-se que para os dois solventes os comportamentos devem ser diferentes, como pode espelhar os resultados experimentais, que estão nas tabelas 4.1 e 4.2.

Estes argumentos, então, explicam porque a diminuição da entalpia de solução, no caso do hexano, é mais sensível às variações do aumento do radical alquila dos acetatos usados. Com o aumento do radical alquila, mudando de acetato de etila para acetato de propila, acontece uma variação no valor da entalpia padrão molar de solução de 6,87 para 5,63 kJmol⁻¹, no n-hexano, contra -1,11 para -0,71 kJmol⁻¹, no 1,2-dicloroetano.

No caso dos alcanoatos de etila, o aumento da cadeia provoca um decréscimo progressivo na polaridade do grupo carboxílico do éster,⁵² ou em outras palavras, acontece uma diluição da polaridade, o que irá afetar novamente, cada componente da entalpia padrão molar de solução.

Como consequência do enfraquecimento interativo entre os ésteres acontece um decréscimo da entalpia padrão molar de separação. Para a cavidade, o aumento da cadeia implicará na necessidade de um aumento, uma vez que depende do volume do éster, dando assim, um valor da entalpia de cavidade maior. Finalmente, no caso da interação soluto-solvente, tem-se que, com o aumento da cadeia, a molécula do soluto ficará menos polar, favorecendo a interação com o n-hexano, aumentando a contribuição exotérmica, e desfavorecendo a interação com o

1,2-dicloroetano, diminuindo a mesma contribuição.

A inflexão ocorrida com os alcanoatos de etila, como acontece com o propionato de etila, deve-se, provavelmente, a que a entalpia padrão molar de formação de cavidade, que contribui endotermicamente, tenha uma participação mais efetiva que a da entalpia padrão molar de interação, que contribui endotermicamente. Com o n-hexanoato de etila, a entalpia padrão molar de interação é mais efetiva que a de formação de cavidade resultando em uma nova queda na relação.

Considerando a segunda parte, ou seja, a dissolução de acetato de etila em vários ésteres, cujos resultados estão na tabela 4.3, na mesma consta o valor do raio do solvente, o número de medidas feitas para cada caso e os dados de entalpia de solução, com o respectivo desvio da medida experimental.

Os valores do raio do solvente são obtidos a partir de dados tabelados,⁹⁴ com exceção ao do n-heptano que foi obtido através do coeficiente de compressibilidade isotérmica.⁹⁵ A equação utilizada está mostrada no apêndice B.

O valor da entalpia de solução do acetato de etila em água foi extraído de literatura.³⁵

Tabela 4.3. Entalpia padrão molar de solução de acetato de etila em vários solventes.

Solvente	Raio ^a	No. Exps.	$\Delta_{sol} H_m^\circ$
	A		kJmol^{-1}
n-hexano	2,96	5	$6,87 \pm 0,16$
n-heptano	2,98 ^b	7	$6,02 \pm 0,07$
cicloexano	3,07	5	$8,03 \pm 0,11$
tetracloreto de carbono	2,69	4	$0,94 \pm 0,01$
dioxano	2,61	5	$0,61 \pm 0,03$
1,2-dicloroetano	2,51	4	$-1,11 \pm 0,01$
acetona	2,38	4	$0,42 \pm 0,01$
etanol	2,18	5	$4,39 \pm 0,12$
água	1,37	—	$-9,69 \pm 0,04^c$

a) Ref. 94; b) calculado, Ref. 95; c) Ref. 35.

Observando os dados obtidos, vê-se que no caso dos alcanos temos valores bem positivos, $6,87 \pm 0,16$ e $6,02 \pm 0,07$ kJmol^{-1} para o n-hexano e n-heptano respectivamente, cuja explicação aplicável é idêntica à dada anteriormente para o n-hexano, que consiste numa menor interação entre eles.

No caso do cicloexano, a própria geometria da molécula aumenta a dificuldade de interação com o éster, provocando um aumento na entalpia de solução⁹⁰ quando comparados com a correspondente molécula linear, ou seja, o valor $6,87 \pm 0,16$ kJmol^{-1} para o n-hexano passa a $8,03 \pm 0,11$ kJmol^{-1} para o cicloexano.

O 1,2-dicloroetano, a acetona e o dioxano são solventes dipolares e apróticos e portanto, estes solventes devem ter as mesmas características interativas. Os valores de entalpia padrão molar de solução são bem próximos, sendo que as diferenças entre a exo ou endotermicidade entre eles deve-se às diferenças de volume da cavidade que possam existir no interior do líquido, devido à própria diferença de volume entre estes solventes.

O valor de entalpia de $-9,69 \pm 0,04$ kJmol^{-1} obtido para a água, que como se sabe é um solvente que tem grande tendência em formar pontes de hidrogênio, indica que o soluto é facilmente envolvido pelo solvente e interpreta-se isto como formação de ponte de hidrogênio entre o solvente e a carbonila do éster.

Examinado-se a tabela 4.3, observa-se que existe exceções nos valores obtidos. a) O tetracloreto de carbono que é um solvente também considerado inerte, demonstrou um comportamento bem diferente aos dos demais solventes inertes. Este fato pode ser explicado através da fraca interação entre as próprias moléculas do solvente, devido à sua geometria,⁹¹ diminuindo o valor de entalpia necessária à formação da cavidade no seu interior. Além disso, talvez possa haver interações entre as moléculas do solvente e o soluto. Esse conjunto de diferenças é indicado pelo valor da entalpia padrão molar de solução, $0,94 \pm 0,01$ kJmol^{-1} . b) O álcool apresenta propriedades semelhantes a da água, porém mostrou que há necessidade do

fornecimento de calor para que o éster fosse dissolvido. Uma explicação plausível reside em que, a interação da ponte de hidrogênio entre duas moléculas de álcool sejam mais efetivas que, as que ocorrem entre as moléculas de álcool e de éster cujos valores são -25 kJmol^{-1} e $-18,4 \text{ kJmol}^{-1}$, respectivamente.⁵⁷

Esta diferença, nas interações soluto-solvente e solvente-solvente, indica que a dissolução do éster não é favorecida, uma vez que há necessidade do rompimento das interações solvente-solvente para formar as interações soluto-solvente, como indica a entalpia padrão molar de solução, $4,39 \pm 0,12 \text{ kJmol}^{-1}$. Neste caso não é possível fazer um paralelo entre o volume do éster e a entalpia de solução, mas pode-se fazer um paralelo entre o raio do solvente e a entalpia de solução, como pode ser visto no figura 4.3.

Nota-se então uma certa linearidade da entalpia de solução com relação ao raio, com exceção dos solventes que formam pontes de hidrogênio, ou seja, a água e o etanol.

4.1.1. Componentes da Entalpia Padrão Molar de Solução

Para uma maior compreensão dos cálculos que serão desenvolvidos, será necessária uma explanação sobre os termos entálpicos cujo somatório resulta na entalpia de solução.

Entalpia padrão molar de interação

Como descrito no capítulo 1, esta entalpia está relacionada com as interações solvente-soluto, que ocorrem na superfície da cavidade formada no solvente.

O seu valor pode ser obtido utilizando-se equações de alto grau de complexidade,⁹⁷ o que dificulta uma aplicabilidade rápida e fácil. Entretanto, fazendo-se algumas considerações baseadas em formulações semi-empíricas, pode-se contornar esse problema.

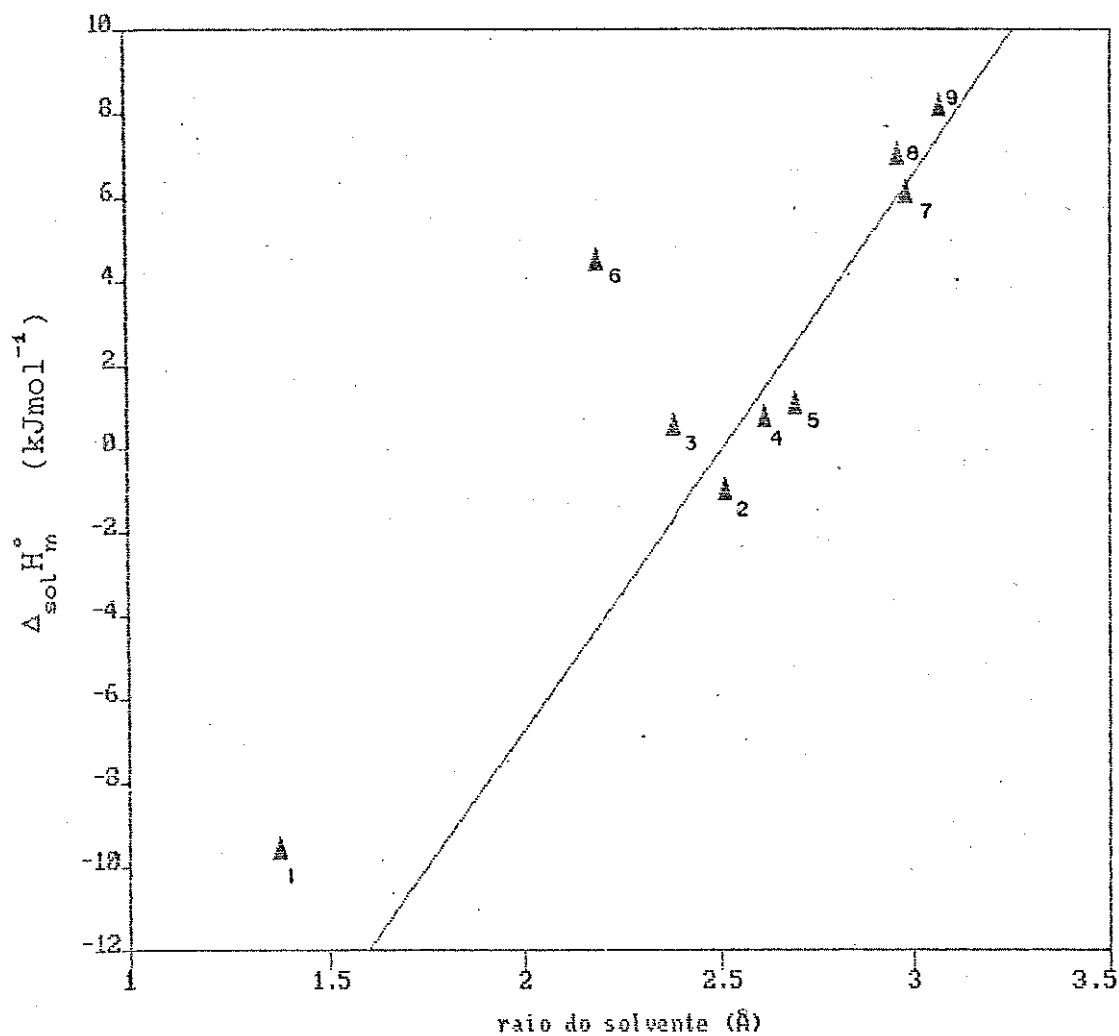


Figura 4.3. Entalpia padrão molar de solução (kJmol⁻¹) versus o raio do solvente (Å). Solventes : 1) água, 2) 1,2-dicloroetano, 3) acetona, 4) dioxano, 5) tetracloreto de carbono, 6) etanol, 7) n-heptano, 8) n-hexano e 9) cicloexano.

Uma formulação⁹⁸ usada baseia-se na suposição de que a entalpia padrão molar de formação de cavidade pode ser igualada à metade da entalpia padrão molar de interação, ou seja,

$$\Delta_{\text{cav}} H_m^\circ = - \frac{\Delta_{\text{int}} H_m^\circ}{2} \quad (4.1)$$

Esta igualdade é fundamentada na hipótese de que a retirada de uma molécula do interior do líquido dá origem a uma cavidade no interior do mesmo. Ao ser efetuada a remoção, colocamos a molécula numa condição onde o número de moléculas vizinhas a ela, é a metade do número que ela apresentava, quando encontrava-se no interior do líquido. Deste modo a energia necessária para formar a cavidade é a metade da energia necessária para a interação.

Aqui devem ser consideradas as naturezas dos dois tipos de entalpias. A entalpia de formação de cavidade está relacionada com a ruptura de interações, que ocorrem entre as moléculas de solvente, para se formar o espaço necessário à entrada da molécula do soluto, ao contrário da entalpia de interação, que relaciona-se com a formação de interações entre as moléculas de solvente e soluto, que ocorrem nas paredes da cavidade. Esta diferença é indicada pelo sinal negativo da igualdade, ou seja, há necessidade de inversão de sinal para que a igualdade seja verdadeira.

Sinanoglu²⁰ obteve a mesma equação, partindo de duas suposições distintas, uma considerando a entalpia de vaporização e outra partindo da tensão superficial. Este fato confirma que a relação pode ser utilizada no nosso caso.

Deve-se, entretanto, fazer uma ressalva quanto ao uso da equação (4.1). Ela só é válida nos casos em que as interações soluto-solvente e solvente-solvente forem iguais, uma vez que a entalpia de interação refere-se à interação entre soluto e solvente e a entalpia de formação de cavidade à interação entre moléculas do solvente. Esta igualdade será aceita nos casos estudados neste trabalho.

Deste modo, podemos substituir a equação (4.1) na equação (1.1), apresentada na introdução, resultando em uma nova equação para a entalpia de solução

$$\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ = \Delta_{\text{sep}} H_m^\circ - \Delta_{\text{cav}} H_m^\circ \quad (4.2)$$

Partindo da entalpia de solução, que foi obtida experimentalmente, pode-se chegar à entalpia de cavidade e então, obter-se a entalpia de interação.

Observando a equação acima, pode-se notar, entretanto, que é necessário a determinação do valor da entalpia de separação ($\Delta_{sep}H_m^\circ$), cuja maneira será descrita a seguir.

Entalpia padrão molar de separação

Esta entalpia refere-se à variação na entalpia do sistema, necessária para que as moléculas do soluto sejam afastadas uma das outras, até não haver interação alguma entre elas, porém neste processo não deve haver mudança de fase.

Ela pode ser obtida com o auxílio da equação (4.2), considerando o caso particular onde teremos a solução do soluto nele mesmo e portanto $\Delta_{sol}H_m^\circ = 0$, o que gera a igualdade:

$$\Delta_{cav}H_m^\circ = \Delta_{sep}H_m^\circ \quad (4.3)$$

Quando se trata da solução de um líquido nele mesmo, a entalpia padrão molar de formação de cavidade passa a ser denominada entalpia padrão molar de cavidade de referência. No nosso caso, a solução é do soluto nele mesmo e a cavidade a ser considerada é a cavidade de referência do soluto. Deste modo a equação acima transforma-se em:

$$\Delta_{cavr}H_m^\circ = \Delta_{sep}H_m^\circ \quad (4.4)$$

Como a obtenção do valor da entalpia de cavidade de referência envolve conceitos que também serão utilizados para a obtenção do valor da entalpia de formação de cavidade, ela será melhor descrita no próximo item.

Substituindo a equação (4.4) na equação (4.2), teremos a

nova equação para a entalpia de solução :

$$\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ = \Delta_{\text{cavr}} H_m^\circ - \Delta_{\text{cav}} H_m^\circ \quad (4.5)$$

Entalpia padrão molar de formação de cavidade

Esta entalpia envolve um trabalho realizado para formar uma cavidade no interior do solvente, trabalho este realizado contra a superfície do solvente.¹⁰⁰ Neste processo são consideradas as interações solvente-solvente e, consequentemente, as propriedades do solvente como a tensão superficial, pressão interna e densidade de energia de coesão.

Uma das equações de entalpia padrão molar de cavidade foi desenvolvida por Sinanoğlu,⁹⁷ partindo da energia livre para a formação da cavidade (G_{cav}):

$$G_{\text{cav}} = k_c \sigma_o S_c \quad (4.6)$$

onde σ_o é a tensão superficial do solvente, S_c é a área superficial da cavidade, que pode ser igualada à área da molécula do soluto, e k_c é uma função do raio de curvatura local, relativo à média do tamanho da molécula do solvente, o qual corrige a tensão superficial macroscópica σ do solvente para a tensão microscópica, em termos de dimensão molecular.¹⁰¹

Existem outras equações para o cálculo da entalpia de formação de cavidade,^{94,102} envolvendo o conceito das esferas rígidas, mas não serão utilizados neste trabalho. Este conceito considera as moléculas como sendo partículas rígidas e esféricas, com raio bem definido a partir do centro da molécula até uma região no fluido, e é baseada na teoria da mecânica estatística aplicada ao fluido.¹⁰

Voltando à nossa formulação, derivando a equação (4.5), em função da temperatura, chega-se à equação da entropia de formação de cavidade⁹⁷, ΔS_c , e, através da relação $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$, obtemos a equação para entalpia padrão molar de formação de cavidade :

$$\Delta_{cav} H_m^\circ = N_a k_c \sigma_o A_o S \quad (4.7)$$

$$A_o = 1 - T \left[\frac{1}{\sigma_o} \frac{d\sigma_o}{dT} + \frac{2}{3} \alpha_o \right]$$

onde N_a é o número de Avogadro, S é a área da superfície da cavidade, T é a temperatura absoluta, α_o é o coeficiente de expansão térmica isobárica e os demais termos têm o mesmo significado anterior.

Para poder utilizar essa equação, deve-se fazer um estudo da geometria da cavidade formada, a fim de identificar-se qual o valor da superfície. Dependendo do solvente, as cavidades podem ter geometria esféricas ou cilíndricas, o que é diretamente ligado à da molécula do solvente. Por exemplo, um solvente como o tetracloreto de carbono, por sua própria geometria, gerará uma cavidade esférica, ao passo que um solvente como o n-hexano produzirá uma cavidade cilíndrica.

Inicialmente, trataremos do caso de cavidades esféricas. Nela, tem-se que a superfície da cavidade é dada por $S = 4\pi r^2$ e o volume da mesma por $V = N_a 4\pi r^3/3$, onde r é o raio da cavidade. Substituindo o valor de r , encontrado através do volume, na equação da superfície, transforma-se a equação (4.7) em : ^{100,103}

$$\Delta_{\text{cav}} H_m^\circ = N_a 4 \pi \left[\frac{3}{4\pi N_a} \right]^{2/3} k_c \sigma_o A_o V^{2/3} \quad (4.8)$$

Esta equação pode ser simplificada com a substituição dos valores numéricos e com a adequação da mesma para o uso da tensão superficial em dinacm^{-1} e o volume em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Então, tem-se a simplificação

$$\Delta_{\text{cav}} H_m^\circ = 40,84 k_c \sigma_o A_o V^{2/3} \quad (4.9)$$

onde a unidade da resposta obtida para $\Delta_{\text{cav}} H_m^\circ$ é em Jmol^{-1} .

No caso de cavidades cilíndricas, a obtenção da equação da entalpia de formação de cavidade pode ser feita através da equação (4.9) e da relação entre as superfícies esférica (S_{esf}) e cilíndrica (S_{cil}):

$$\frac{S_{\text{cil}}}{S_{\text{esf}}} = 0,4897 \frac{V^{1/3}}{r} + 0,9266 \frac{r^2}{V^{2/3}} \quad (4.10)$$

Com o uso da equação (4.7) para ambos os casos, superfície esférica e cilíndrica, pode-se chegar a uma relação de que a equação de formação de cavidade, para a superfície cilíndrica, é igual à equação de formação de cavidade, para a superfície esférica multiplicada pela relação entre as suas áreas. A relação entre as áreas é dada pela equação acima e multiplicando-a pela equação (4.9), tem-se a equação para a entalpia de formação de cavidade, para cavidades cilíndricas :

$$\Delta_{\text{cav}} H_m^\circ = 40,84 k_c \sigma_o A_o \left[0,4897 \frac{V}{r} + 0,9266 r^2 \right] \quad (4.11)$$

onde r é o raio do cilindro, em Å e que pode ser igualado ao raio do solvente.

Entalpia padrão molar de cavidade de referência.

Para o cálculo da entalpia de formação de cavidade é necessário estimar o valor de k_c . Para isso é necessário introduzir a noção de entalpia de cavidade de referência, $\Delta_{\text{cavr}} H_m^\circ$. Ela refere-se à entalpia de formação de uma cavidade em um líquido com o mesmo tamanho e formato que o espaço ocupado por uma molécula simples do líquido puro.¹⁰³ Com efeito, utilizando as mesmas fórmulas para a entalpia de formação de cavidade, teremos, para cavidades esféricas

$$\Delta_{\text{cavr}} H_m^\circ = 40,84 \sigma_o A_o V^{2/3} k_{cr} \quad (4.12)$$

e para cavidades cilíndricas

$$\Delta_{\text{cavr}} H_m^\circ = 40,84 \sigma_o A_o k_{cr} \left[0,4897 \frac{V_o}{r_o} + 0,9266 r_o \right] \quad (4.13)$$

e a relação entre k_c e k_{cr} é descrito por :¹⁰¹

$$k_c = 1 + \left[\frac{V_o}{V} \right]^{2/3} \left[k_{cr} - 1 \right] \quad (4.14)$$

Com isso só resta o cálculo de k_{cr} através da entalpia de formação de cavidade de referência. O valor dessa entalpia de referência foi sugerido como sendo igual ao da entalpia padrão molar de vaporização, $\Delta_{vap} H_m^\circ$, do líquido.³⁵ Essa igualdade foi criticada^{101,109} com base nas diferenças termodinâmicas dos dois processos. Isso porque na formação de cavidade não há mudança de fase do líquido e nem mudança na ordem molecular do mesmo, fatos que ocorrem na vaporização de um líquido.

Para eliminar-se o problema com a mudança de fase, sugeriu-se a subtração da entalpia de vaporização do termo $T\Delta C_v^\circ = T(C_v^\circ(g) - C_v^\circ(l))$ onde C_v° é a capacidade calorífica padrão molar a volume constante e g e l referem-se aos estados gasoso e líquido, respectivamente.

Este procedimento é feito para que a diferença nos graus de liberdade entre a fase gasosa e a líquida fosse eliminada para o cálculo da entalpia de cavidade de referência, onde não há essa variação.

A eliminação da diferença na ordem molecular entre os dois processos faz-se através da divisão da entalpia de vaporização pelo fator $(1 + \omega)$, onde ω é o fator acêntrico de Pitzer,¹⁰⁰ que representa a ordem molecular do solvente¹⁰⁹ e pode ser obtida através do logaritmo da pressão reduzida, quando a temperatura reduzida é igual a 0,7, menos a unidade.¹⁰⁰

Assim a entalpia padrão molar de formação de cavidade pode ser igualada a:

$$\Delta_{cavr} H = \frac{\Delta_{vap} H}{(1 + \omega)} - T\Delta C_v^\circ \quad (4.15)$$

4.2. Entalpia Padrão Molar de Cavidade de Referência

Para obter-se a entalpia de formação de cavidade necessita-se, conforme a equação (4.5), das entalpias de solução, que estão apresentadas nas tabelas 4.1 a 4.3 e são obtidas experimentalmente, e de cavidade de referência.

Inicialmente, seria utilizada a equação (4.15) mas não eram disponíveis todos os dados necessários para o cálculo da entalpia de cavidade de referência, no que se refere aos solutos.

As dificuldades residiam na obtenção da capacidade calorífica à volume constante, que não encontram-se em literatura. Por isso optamos por uma simplificação, proposta por Dionísio e colaboradores,¹⁰⁴ que relaciona a entalpia de cavidade de referência com as temperaturas de ebulição (T_b) e crítica (T_c), e pressão crítica (P_c):

$$\Delta_{cavr} H_m^\circ = R \frac{T_c T_b}{(T_c - T_b)} \ln p_c \quad (4.16)$$

Nota-se que os valores requeridos pela equação acima ou são facilmente encontrados em literatura ou têm seus métodos estimativos bastante conhecidos.

Na tabela 4.4. encontram-se os dados requeridos para o cálculo, obtidos na sua quase totalidade de uma compilação de dados⁷⁶ e com os dados de temperatura crítica e de pressão crítica sobre o n-hexanoato de etila, calculados através da temperatura de ebulição,⁶⁹ cujos detalhes estão no apêndice B. Na tabela 4.5. estão os valores de entalpia padrão molar de cavidade de referência calculados.

Nota-se, na tabela 4.5, que há um aumento no valor da entalpia padrão molar de cavidade de referência com o aumento do número de carbonos no radical, e conseqüentemente, com o volume do éster, o que era esperado, pois, como podemos ver na equação (4.12), a entalpia de cavidade de referência é função do volume do líquido.

Tabela 4.4. Valores de temperaturas de ebulição e crítica e de pressão crítica para os compostos utilizados.

Composto	T_b^a K	T_c^a K	P_c^a atm
acetato de metila	329,47	506,85	46,30
acetato de etila	350,26	523,25	37,80
acetato de n-propila	374,70	549,35	32,90
acetato de n-butila	399,26	579,15	30,84 ^d
acetato de n-amila	422,35	605,15	27,78 ^d
propionato de etila	372,25	546,05	33,18
n-butirato de etila	394,70	565,95	30,24
n-hexanoato de etila	439,15 ^b	610,22 ^c	25,48 ^c
n-hexano	341,89	507,14	29,71
n-heptano	371,58	540,14	27,05
cicloexano	353,88	553,15	40,00
tetracloreto de carbono	349,90	556,30	44,97
dioxano	374,47	587,15	51,40
1,2-dicloroetano	356,65	561,15	53,00
acetona	329,44	506,15	46,40
etanol	351,44	516,35	62,96
água	373,15	647,35	218,30

a) Ref. 76; b) Ref. 77; c) calculado, Ref. 69; d) Ref. 105.

No caso dos solventes, pode-se dizer que o comportamento desta entalpia tem relação com a força intermolecular dos mesmos, uma vez que quanto mais forte a interação entre as moléculas mais energética será a entalpia de cavidade de referência. Por exemplo, o valor do n-hexano (29,57 kJmol⁻¹), um solvente considerado inerte e com fraca interação entre suas moléculas, é menor do que o valor da água (39,45 kJmol⁻¹) ou do etanol (37,92 kJmol⁻¹), que são solventes que apresentam pontes de hidrogênio resultando em forte interações intermoleculares.

Tabela 4.5. Entalpias padrão molar de cavidade de referência calculadas para solutos e solventes utilizados.

Soluto	$\Delta_{cavr} H_m^\circ$ kJmol ⁻¹	Solvente	$\Delta_{cavr} H_m^\circ$ kJmol ⁻¹
acetato de metila	30,02	n-hexano	29,57
acetato de etila	32,00	n-heptano	32,65
acetato de n-propila	34,23	cicloexano	30,13
acetato de n-butila	36,53	tte ^a	29,84
acetato de n-amila	38,46	dioxano	33,86
propionato de etila	34,05	dce ^b	32,30
n-butirato de etila	36,97	acetona	30,11
n-hexanoato de etila	42,17	etanol	37,92
		água	39,45

a) tetracloreto de carbono; b) 1,2-dicloroetano.

4.3. Entalpia Padrão Molar de Formação de Cavidade

Com os dados de entalpia padrão molar de cavidade de referência dos solutos, encontradas na tabela 4.5, e de entalpia padrão molar de solução, resumidas nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, pode-se então calcular as entalpias de formação de cavidade utilizando-se a equação (4.6).

A tabela 4.6 exibe os valores obtidos de entalpia de formação de cavidade, quando foram usados vários ésteres como soluto tendo 1,2-dicloroetano e n-hexano como solventes. Além disso, exibe-se também os valores do volume molar dos solutos, que é obtido como descrito anteriormente.

Na figura 4.4, vê-se o comportamento da entalpia padrão molar de formação de cavidade do solvente 1,2-dicloroetano frente à área superficial, ou seja, do volume elevado a 2/3, do soluto.

A figura 4.5 tem o mesmo objetivo que a figura anterior, só que para o solvente n-hexano.

Tabela 4.6. Volumes molares dos solutos (ésteres) e entalpias padrão molar de formação de cavidade em 1,2-dicloroetano (dce) e em n-hexano (hex).

Solutos	Volume molar $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	dce	hex
		$\Delta_{\text{cav}} H_m^\circ$ kJmol^{-1}	$\Delta_{\text{cav}} H_m^\circ$ kJmol^{-1}
acetato de metila	79,84	31,06	19,08
acetato de etila	98,49	33,11	25,14
acetato de n-propila	115,66	34,94	28,60
acetato de n-butila	132,55	37,57	31,44
acetato de n-amila	149,52	38,58	33,77
propionato de etila	115,47	34,85	29,43
n-butirato de etila	132,92	36,82	31,67
n-hexanoato de etila	159,15	40,91	37,69

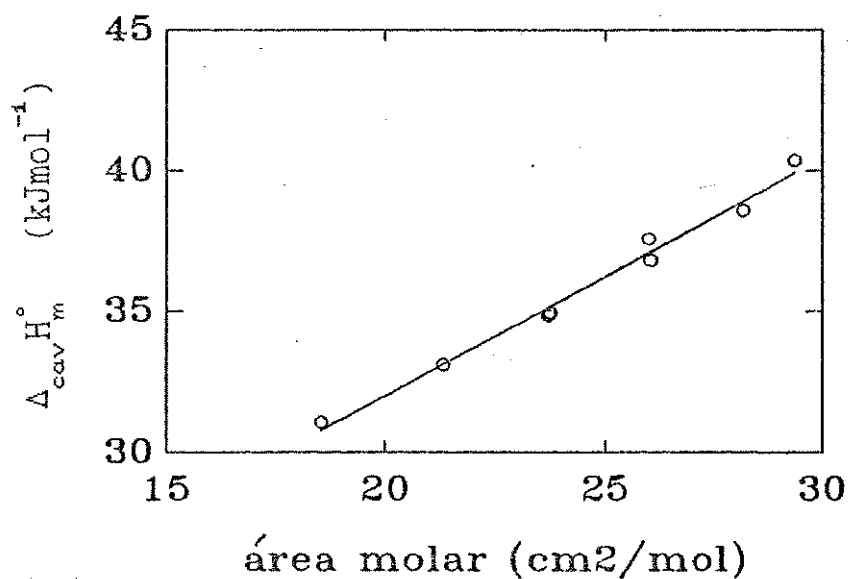


Figura 4.4. Entalpia padrão molar de formação de cavidade (kJmol^{-1}) versus área do soluto ($\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) para 1,2-dicloroetano.

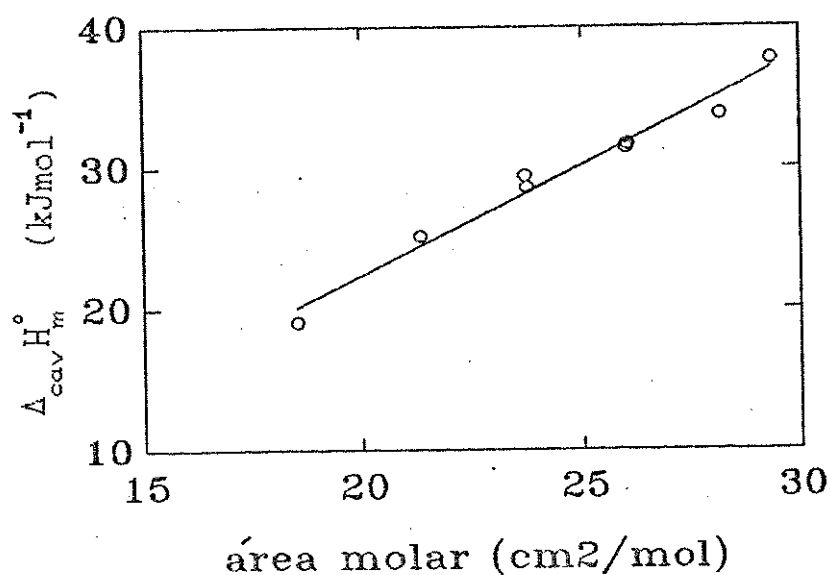


Figura 4.5. Entalpia padrão molar de formação de cavidade (kJmol⁻¹) versus área do soluto (cm²mol⁻¹) para n-hexano.

Em ambos os casos, nota-se um comportamento linear da entalpia padrão molar de formação de cavidade com a área superficial molar dos solutos, sendo que a inclinação da reta é mais acentuada no caso do solvente n-hexano, indicando que a formação de cavidade neste solvente é mais sensível à variação de área superficial do soluto, como vê-se no valor da regressão que encontra-se a seguir.

O comportamento linear da entalpia pressupõe a existência de uma relação entre a entalpia e a área superficial. Essa idéia é sustentada pela própria equação de obtenção da entalpia de formação de cavidade, equação (4.9), que indica uma relação linear entre as duas grandezas. Ressalta-se que, essa relação não foi testada antes na literatura.

Para o solvente 1,2-dicloroetano encontrou-se através de regressão linear, a relação para o cálculo da entalpia padrão

molar de formação de cavidade através da área superficial molar, representada por $V^{2/3}$:

$$\Delta_{\text{cav}} H_m^\circ = (15,11 \pm 1,00) + (0,85 \pm 0,04) V^{2/3}$$

e, igualmente, para o solvente n-hexano :

$$\Delta_{\text{cav}} H_m^\circ = - (8,89 \pm 2,59) + (1,56 \pm 0,10) V^{2/3}$$

A maior inclinação da reta, que é dado pelo coeficiente angular, para o gráfico do n-hexano é confirmada pelos valores obtidos na regressão as quais são exibidas nas equações acima, ou seja, $1,56 \pm 0,10$ para ele, contra $0,85 \pm 0,04$ para o 1,2-dicloroetano.

Os gráficos indicam também que não há uma distinção entre os dois grupos de ésteres, os acetatos de alquila e os alcanoatos de etila, indicando que para o aumento em qualquer um dos radicais não influencia a entalpia padrão molar de formação de cavidade. Deste modo, sugere-se que podemos calcular os valores de entalpia padrão molar de formação de cavidade para outros ésteres carboxílicos de cadeia alifática, com número de carbonos superior aos aqui testados, com o auxílio das relações acima.

Na tabela 4.7 têm-se o raio do solvente e os valores da mesma entalpia, quando usou-se acetato de etila como soluto e diversos solvente.

Nela nota-se, novamente, que o comportamento da entalpia padrão molar de formação de cavidade tem relação com as características dos solventes. Deste modo, solventes com pouca interação intermolecular, como o n-heptano ($25,98 \text{ kJmol}^{-1}$) mostram entalpias padrão molar de formação de cavidade com menor valor que aqueles solventes que possuem forte interação entre suas moléculas, como é o caso da água ($41,68 \text{ kJmol}^{-1}$). Inesperadamente, comportamentos anômalos são vistos nos casos dos solventes etanol ($27,61 \text{ kJmol}^{-1}$), que apresenta fortes

Tabela 4.7. Raio dos solventes e entalpias padrão molar de formação de cavidade usando acetato de etila como soluto.

Solvente	r^a	$\Delta_{cav} H_m^\circ$
	Å	kJmol^{-1}
n-hexano	2,96	25,14
n-heptano	2,98 ^b	25,98
ciclohexano	3,07	23,97
tetracloreto de carbono	2,69	31,06
dioxano	2,61	31,39
1,2-dicloroetano	2,51	33,11
acetona	2,38	31,58
etanol	2,18	27,61
água	1,37	41,68

a) Ref. 94; b) calculado, Ref. 95.

interações, e tetracloreto de carbono ($31,06 \text{ kJmol}^{-1}$), que apresenta fracas interações. Neste caso, tentou-se encontrar uma relação entre o raio do solvente e a entalpia padrão molar de formação de cavidade, uma vez que a área superficial, qualquer que seja a geometria, tem relação direta com o raio do solvente.

Com os dados obtidos, chegou-se a figura 4.6 que mostra a boa correlação linear entre a entalpia e o raio para quase todos os solventes. Identicamente, as exceções foram apresentadas para os solventes que formam pontes de hidrogênio, ou seja, o etanol e a água.

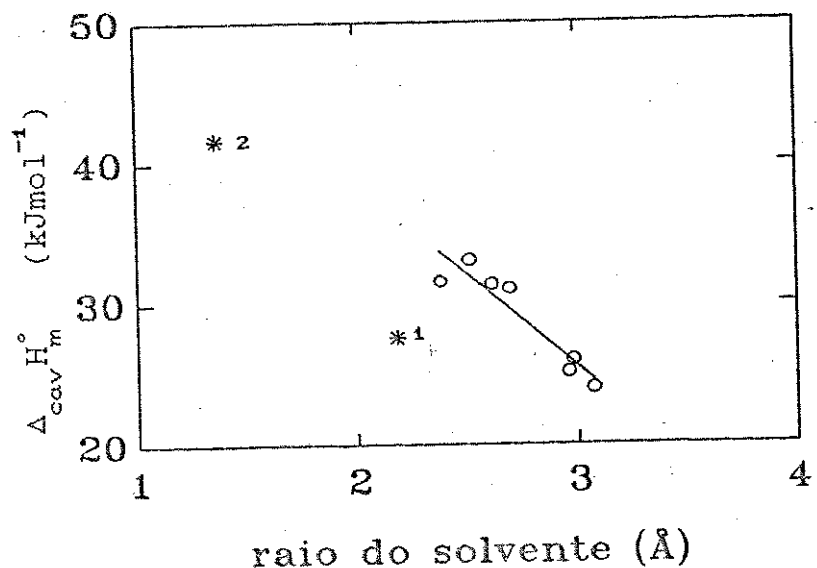


Figura 4.6. Entalpia de formação de cavidade (kJmol⁻¹) versus raio do solvente (Å) usando acetato de etila como soluto. (*) Solventes : 1 - etanol e 2 - água.

Pode-se ter, como foi feito no caso dos ésteres em um único solvente, uma relação, obtida por regressão linear, entre a entalpia padrão molar de formação de cavidade e o raio do solvente, como vemos na expressão abaixo :

$$\Delta_{cav} H_m^\circ = (65,22 \pm 5,68) - (13,24 \pm 2,10) r$$

Desta forma, pode-se estimar a entalpia de formação de cavidade, no caso da dissolução deste éster, em vários outros, que não utilizados aqui.

4.4. Entalpia Padrão Molar de Interação

De posse dos valores de entalpia padrão molar de formação de cavidade, pode-se então estimar os valores da entalpia padrão molar de interação soluto-solvente, como pode ser proposto através da equação (4.1).

A tabela 4.8 contém os valores de entalpia padrão molar de interação para os ésteres com os solventes 1,2-dicloroetano e n-hexano.

Tabela 4.8. Entalpia padrão molar de interação éster-solvente para o 1,2-dicloroetano (dce) e n-hexano (hex).

Soluto	dce	hex
	$-\Delta_{int}H_m^\circ$ kJmol ⁻¹	$-\Delta_{int}H_m^\circ$ kJmol ⁻¹
acetato de metila	62,12	38,16
acetato de etila	66,22	50,28
acetato de n-propila	69,88	57,20
acetato de n-butila	75,14	62,88
acetato de n-amila	77,16	67,54
propionato de etila	69,70	58,86
n-butirato de etila	73,64	62,34
n-hexanoato de etila	81,82	75,38

Comprova-se, através dos resultados obtidos, que as interações entre os ésteres e os solventes são diferenciadas, como explicado anteriormente.

A interação dos ésteres com o 1,2-dicloroetano leva a uma valor maior do que a interação com o n-hexano. Isto pode ser notado através das entalpias de interação do acetato de metila que são 62,12 e 38,16 kJmol⁻¹ para 1,2-dicloroetano e n-hexano, respectivamente.

Isto era já esperado pois, os hidrogênios do 1,2-dicloroetano são mais ácidos, devido à presença dos átomos de cloro na molécula que induzem um deslocamento da densidade

eletrônica do hidrogênio.⁹¹ Consequentemente, a interação entre o primeiro solvente com os ésteres deve ser mais pronunciado. Outro fato que merece atenção é que o aumento na área da molécula, ou seja, do volume molar elevado a 2/3, do soluto influencia mais no caso do solvente mais inerte, ou seja, do hexano. Considerando os valores da entalpia dos solutos acetato de metila e acetato de n-amila nota-se que há uma variação entre eles de 24,72 kJmol⁻¹ no caso do n-hexano contra apenas 15,04 kJmol⁻¹ para o 1,2-dicloroetano.

A influência da área do soluto sobre a entalpia padrão molar de interação pode ser observada através das figuras 4.7 e 4.8 onde temos que, esta influência é linear para ambos os casos mas com maior coeficiente angular para o caso do n-hexano.

Procedendo identicamente como no caso da entalpia padrão molar de formação de cavidade, podemos obter uma relação entre a entalpia padrão molar de interação e a área do éster. Então, para o 1,2-dicloroetano teremos :

$$\Delta_{\text{int}} H_m^{\circ} = - (28,94 \pm 2,67) - (1,74 \pm 0,11) V^{2/3}$$

e para o n-hexano:

$$\Delta_{\text{int}} H_m^{\circ} = (17,77 \pm 5,17) - (3,13 \pm 0,21) V^{2/3}$$

Do mesmo modo que anteriormente, sugere-se que essas equações podem ser utilizadas para os cálculos de estimativa de entalpia padrão molar de interação para ésteres alifáticos com número de carbonos superior aos aqui apresentados.

Uma concordância entre a interação e a área era esperada uma vez que, para haver uma interação mais efetiva, temos que ter um contato maior entre as moléculas consideradas, o que é ligado à área das mesmas. Como nos casos aqui estudados, as moléculas dos solventes são as mesmas para a série, era esperado que a interação fosse proporcional à área das moléculas do soluto.

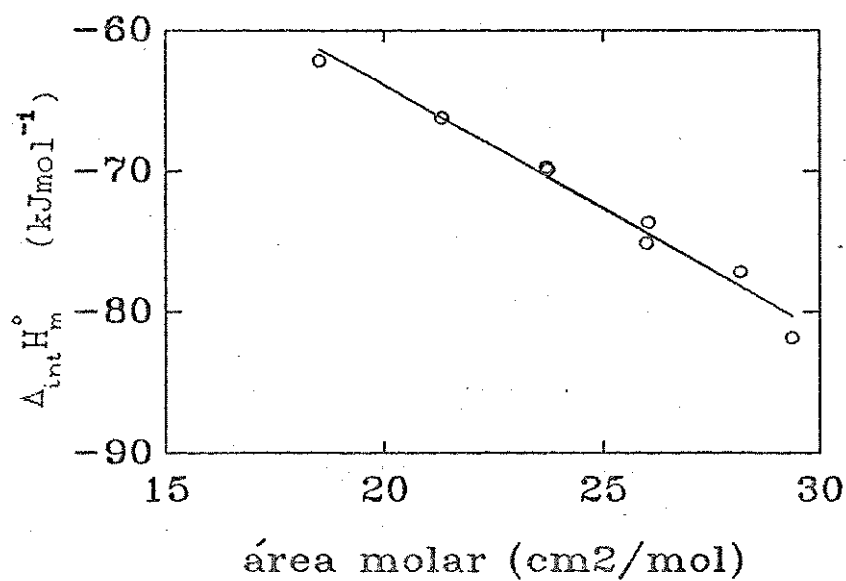


Figura 4.7. Entalpia padrão molar de interação (kJmol⁻¹), para o 1,2-dicloroetano, versus área molar (cm²mol⁻¹) dos ésteres.

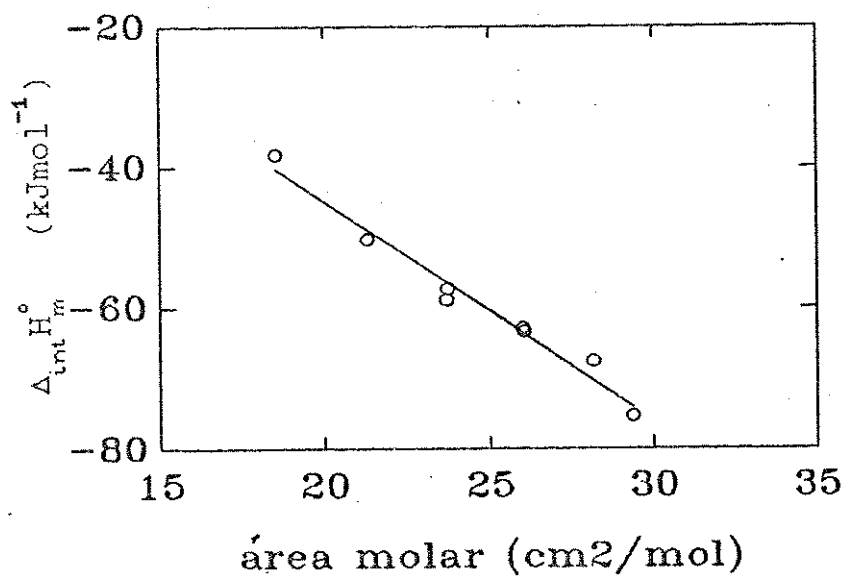


Figura 4.8. Entalpia padrão molar de interação (kJmol⁻¹), para o n-hexano, versus a área molar (cm²mol⁻¹) dos ésteres.

Na tabela 4.9, tem-se os valores da entalpia padrão molar de interação entre o acetato de etila com diversos solventes.

Tabela 4.9. Entalpias padrão molar de interação de vários solventes com acetato de etila

Solvente	$-\Delta_{int}H_m^\circ$ kJmol ⁻¹	Solvente	$-\Delta_{int}H_m^\circ$ kJmol ⁻¹
n-hexano	50,28	dioxano	62,78
n-heptano	51,96	dce	66,22
ciclohexano	47,94	etanol	55,22
tte	62,12	água	83,36
acetona	63,16		

Nota-se uma concordância nos valores obtidos para a interação com o comportamento dos solventes frente ao soluto, ou seja, solventes polares tem valores de entalpia padrão molar de interação maiores que solventes inertes como pode-se notar para a acetona (63,16 kJmol⁻¹) e para o h-hexano (50,28 kJmol⁻¹), respectivamente. Porém existe uma discrepância entre o esperado e o encontrado no caso dos solventes etanol e tetracloreto de carbono.

Esperava-se que o valor da interação soluto-solvente do tetracloreto de carbono fosse semelhante ao valor desta interação no caso dos alcanos, cerca de 50 kJmol⁻¹, uma vez que seu comportamento como solvente assemelha-se a eles, como descrito no começo deste capítulo, mas o valor encontrado, foi 62,12 kJmol⁻¹. Este valor assemelha-se aqueles encontrados para solventes mais polares. O mesmo ocorre entre o etanol e a água, compostos de comportamento semelhantes, mas que dão valores muito diferentes, 55,22 e 83,36 kJmol⁻¹, respectivamente.

Todos os cálculos para se encontrar as entalpias padrão molar de formação de cavidade e de interação, que foram até

agora realizados, baseiam-se na idéia que a interação solvente-solvente seja igual à interação soluto-solvente, a qual passaremos a chamar de hipótese 1. Porém, não pode-se dizer, com certeza, se essa igualdade é verdadeira. Por isso, têm-se que calcular as entalpias de formação de cavidade e de interação sem essa igualdade para provarmos se ela pode ser feita.

Numa primeira etapa, têm-se que encontrar uma fórmula para a entalpia de formação de cavidade na qual a igualdade não seja levada em consideração. Será admitido que a cavidade formada na solução não tem a mesma curvatura que a cavidade exibida no solvente puro e utilizaremos a equação (4.14), que mostra a correspondência entre o coeficiente k_c e k_{cr} , que indicam a curvatura das cavidades, como já descrito.

Nesta equação, será feita a substituição destes coeficientes, isolados das equações (4.9) ou (4.11) para o caso de k_c e (4.12) para o caso de k_{cr} , encontrando dessa forma, as equações para solutos esféricos em cavidades cilíndricas ou esféricas.

No caso de cavidades esféricas, a entalpia de formação de cavidade será dada por:

$$\Delta_{cav} H_m^\circ = 40,84 \sigma_o A_o (V^{2/3} - V_o^{2/3}) + \Delta_{cavr_o} H_m^\circ \quad (4.17)$$

E no caso de cavidades cilíndricas:

$$\begin{aligned} \Delta_{cav} H_m^\circ = & 40,84 \sigma_o A_o (V^{2/3} - V_o^{2/3}) \\ & + \frac{\Delta_{cavr_o} H_m^\circ V_o^{2/3}}{\left[0,4897 \frac{V_o}{r_o} + 0,9266 r_o^2 \right]} \end{aligned} \quad (4.18)$$

Os significados de cada termo já foi descrito anteriormente e o sub-índice o indica propriedades inerentes ao solvente.

Deste modo, pode-se calcular a entalpia padrão molar de formação de cavidade e a entalpia padrão molar de interação, que será feita através da equação (1.1) usando a entalpia de separação das moléculas do soluto como sendo a entalpia padrão molar de cavidade de referência.

Os valores de tensão superficial^{76,106} (σ), variação desta com a temperatura¹⁰⁶ ($\partial\sigma/\partial T$) e do coeficiente de expansão térmica^{90,94} (α), necessários para o cálculo do termo A_0 , além do volume molar, para os solventes utilizados, estão listados na tabela 4.10. Os valores do raio do solvente já foram anteriormente listados nas tabelas 4.3 e 4.7.

Tabela 4.10. Dados dos solventes necessários para o cálculo da entalpia de formação de cavidade teórica.

Solvente	$\frac{\sigma^a}{\text{dinacm}^{-1}}$	$-\left[\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right]^b$	$\frac{\alpha^c \times 10^3}{\text{K}^{-1}}$	$\frac{V^d}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$
n-hexano	17,91	0,1022	1,361	131,58
n-heptano	19,65	0,0980	1,247	147,48
cicloexano	24,38	0,1188	1,217 ^e	108,75
tte	26,15	0,1224	1,218	97,11
dioxano	32,60	0,1391	1,096	85,70
dce	31,86 ^b	0,1428	1,156	79,40
acetona	22,24	0,1120	1,421	74,00
etanol	21,97 ^b	0,0832	1,109	58,70
água	71,81	0,1477	0,257	18,07

a) Ref. 76; b) Ref. 106; c) Ref. 94; d) calculados, Ref. 76;

e) Ref. 90.

Nas tabelas seguintes estão os valores de entalpia padrão molar de formação de cavidade para os dois casos estudos que serão consideradas teóricas, para distinguir das já obtidas, considerando a hipótese 1.

Tabela 4.11. Entalpias padrão molar de formação de cavidade teóricas em dce e hex.

Solutos	dce	hex
	$\frac{\Delta_{cav} H_m^{\circ}(teo)}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cav} H_m^{\circ}(teo)}{kJmol^{-1}}$
acetato de metila	28,26	12,67
acetato de etila	35,90	17,62
acetato de n-propila	42,51	21,91
acetato de n-butila	48,70	25,92
acetato de n-amila	54,66	29,79
propionato de etila	42,44	21,86
n-butirato de etila	48,83	26,01
n-hexanoato de etila	57,94	31,91

No caso acima, tabela 4.11, foi utilizada a fórmula para cavidades cilíndricas em ambos os solventes. A opção por essa geometria de cavidade deu-se por causa da própria geometria das moléculas de solvente. No caso do n-hexano, sua forma estendida tem a geometria cilíndrica e desse modo a cavidade criada no seu interior também será cilíndrica¹⁰⁷ e no caso do 1,2-dicloroetano, os átomos de cloro na molécula dá a molécula uma forma assimétrica, resultando em um cilindro.

Nota-se, comparando-se com as entalpias obtidas anteriormente, uma variação de valores mas, mantém-se o mesmo comportamento com relação ao volume do éster. Por exemplo, no caso do acetato de metila os valores encontrados para a entalpia de formação de cavidade, em 1,2-dicloroetano, foram de 31,06 e 28,26 kJmol⁻¹ para o caso da hipótese 1, que encontra-se na tabela 4.6, e o caso teórico, respectivamente. Quando variamos o número de carbonos no radical nos acetatos, teremos uma diferença entre a entalpia do acetato de metila e a do acetato de n-amila de 7,52 kJmol⁻¹, para a hipótese 1, contra uma diferença de 26,4 kJmol⁻¹ para o caso teórico, uma diferença grande, mas um comportamento semelhante frente ao aumento do número de carbonos.

Tabela 4.12. Entalpias padrão molar de formação de cavidade teóricas de vários solventes usando acetato de etila como soluto.

Solvente	$\Delta_{cav} H_m^{\circ (teo)}$ kJmol ⁻¹	Solvente	$\Delta_{cav} H_m^{\circ (teo)}$ kJmol ⁻¹
n-hexano	17,62	dioxano	34,68
n-heptano	16,38	dce	35,90
cicloexano	23,20	etanol	43,36
ttc	30,29	água	99,62
acetona	33,60		

Neste caso, tabela 4.12, as cavidades existentes nos solventes foram consideradas de geometria cilíndrica, com exceção do solvente tetracloreto de carbono, que foi considerado haver em seu interior uma cavidade esférica. Isto deve-se à geometria da molécula do solvente, que é simétrica em todas as direções e gera uma molécula esférica e à consideração de que a cavidade do solvente tem a geometria da molécula do mesmo.

Comparando-se com os valores já encontrados, os quais estão listados na tabela 4.7, nota-se uma boa concordância de resultados para os solventes polares, com exceção dos solventes etanol e água. Como exemplo, temos o caso da acetona onde o valor obtido pela hipótese 1 foi de 31,58 kJmol⁻¹, enquanto que o valor teórico foi de 33,60 kJmol⁻¹.

Uma discrepância maior foi encontrada para os solventes inertes lineares, mas não com o solvente inerte cíclico. Em outras palavras, para os solventes n-hexano e n-heptano os valores obtidos pela hipótese 1, listados na tabela 4.7, foram de 25,14 e 25,98 kJmol⁻¹ enquanto que, os valores teóricos foram de 17,62 e 16,38 kJmol⁻¹, uma diferença em torno de 50%, enquanto que para o cicloexano os valores foram de 23,97 e 23,20 kJmol⁻¹, ou seja uma diferença de apenas 3%.

Seguindo com os cálculos, nas tabelas 4.13 e 4.14 temos os valores da entalpia padrão molar de interação, que também denominaremos de teórica, calculada através da equação (1.1).

Tabela 4.13 Entalpias padrão molar de interação teóricas dos ésteres com dce e hex.

Soluto	dce	hex
	$-\Delta_{int} H_m^{\circ (teo)}$ kJmol ⁻¹	$-\Delta_{int} H_m^{\circ (teo)}$ kJmol ⁻¹
acetato de metila	59,32	31,75
acetato de etila	69,01	42,75
acetato de n-propila	77,45	50,51
acetato de n-butila	86,16	57,25
acetato de n-amila	93,05	63,38
propionato de etila	77,29	51,29
n-butirato de etila	85,65	57,68
n-hexanoato de etila	95,63	69,60

As entalpias padrão molar de interação teóricas apresentam o mesmo comportamento apresentado pela entalpia de interação, quando esta é calculada através da hipótese 1 e que estão listadas na tabela 4.8, ou seja, com o aumento do número de carbono na molécula há um aumento na interação entre o solvente e o soluto.

Em relação aos valores obtidos propriamente ditos e comparando-se as tabelas 4.8 e 4.14 nota-se uma diferença nos valores obtidos. No caso do propionato de etila, por exemplo, na hipótese 1 o valor obtido foi -69,88 kJmol⁻¹ e na teórica o valor foi -77,29 kJmol⁻¹, ou seja um erro relativo de cerca de 1% entre eles. O erro relativo encontrado foi de, no máximo, 20%, para o caso da dissolução de ésteres nos solventes 1,2-dicloroetano e n-hexano.

Deve-se salientar que o erro relativo foi estimado através da divisão, pelo valor teórico, do valor da diferença entre o valor da hipótese 1 e o teórico e o resultado obtido foi multiplicado por cem.¹⁰⁸

Tabela 4.14. Entalpias padrão molar de interação teóricas de vários solventes usando acetato de etila como soluto.

Solvente	$-\Delta_{int} H_m^{\circ}(\text{teo})$ kJmol^{-1}	Solvente	$-\Delta_{int} H_m^{\circ}(\text{teo})$ kJmol^{-1}
n-hexano	42,75	dioxano	65,77
n-heptano	42,36	dce	69,01
cicloexano	47,17	etanol	70,43
ttc	61,35	água	141,30
acetona	65,18		

Novamente aqui nota-se uma diferença entre os resultados da tabela acima e os mostrados na tabela 4.9 onde o valor calculado de entalpia de interação foi feito através da hipótese 1. Os erros relativos dos valores teóricos com os valores obtidos através da igualdade giram em torno de 20% para todos os solventes, com exceção da água, onde o erro relativo ficou em 40%.

Os valores dos líquidos polares apresentaram menor desvio entre os resultados, apresentando uma diferença entre eles na faixa de 1 a 5%.

Isso prova que para os solventes polares, as interações soluto-solvente e solvente-solvente podem ser consideradas iguais, mas, isso não pode ser considerado como verdadeiro para os alcanos lineares.

No caso dos alcanos lineares, ou seja, do n-hexano e n-heptano, os quais são considerados solventes inertes, os valores encontrados pela hipótese 1 são maiores, 50,28 e 51,96 kJmol^{-1} , respectivamente, do que aqueles encontrados pela formulação teórica, 42,75 e 42,36 kJmol^{-1} , mas tendo a divergência entre si em torno de 20%. Entretanto, o alcano

cíclico apresentou um pequeno desvio entre os valores obtidos, 47,94 kJmol⁻¹, para a hipótese 1, contra 47,17 kJmol⁻¹, para o valor teórico.

Os valores diferentes eram esperados nestes solventes pois, não podemos considerar que as interações entre moléculas de alcanos sejam iguais àsquelas entre alceno e éster.

No caso de solventes considerados formadores de ponte de hidrogênio, como o etanol e a água, notamos uma discrepância grande de valores, principalmente no caso da água. Entre os dois cálculos a diferença é de quase 58 kJmol⁻¹ indicando que as interações entre solvente-soluto são muito diferentes daquelas existentes entre solvente-solvente.

Com os resultados da hipótese 1, onde as interações soluto-solvente são iguais às interações solvente-solvente, e do caso teórico, onde esta igualdade não é considerada, nota-se que existem diferenças entre eles mas não o suficiente para desabonar qualquer um dos casos, com exceção dos solventes formadores de pontes de hidrogênio.

Entretanto, o cálculo da entalpia padrão molar de formação de cavidade teórica e, conseqüentemente, da entalpia padrão molar de interação envolve um certo número de dados sobre o solvente utilizado o que pode propiciar erros no valor calculado. Por isso, propomos que a obtenção da entalpia padrão molar de interação através da formulação baseada na equação (4.1), onde subentende-se que a interação soluto-solvente é igual à interação solvente-solvente, pode ser utilizada para solventes com propriedades semelhantes às propriedades dos solutos utilizados. Além disto, esta proposta de cálculo é mais fácil e rápida de ser utilizada.

4.5. Estimativa da Entalpia Padrão Molar de Vaporização

Será mostrado neste tópico um possível método de estimativa de entalpia padrão molar de vaporização de líquidos através do uso da entalpia padrão molar de solução ou da entalpia padrão molar de cavidade de referência.

Num primeiro caso de estimativa, será utilizada a entalpia padrão molar de cavidade de referência. Para tal será utilizada a equação para o cálculo desta entalpia fazendo uso da equação (4.15). Reorganizando-a, teremos que a entalpia padrão molar de vaporização é dada por :

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = \Delta_{\text{cavr}} H_m^\circ (1 + \omega) + T \Delta C_v \quad (4.19)$$

O valor da variação da capacidade calorífica a volume constante (ΔC_p) não é facilmente encontrado em literatura por isso faz-se uso da correlação entre a capacidade calorífica a volume constante com a capacidade calorífica à pressão constante, cuja relação é mostrada abaixo :¹⁰⁹

$$\Delta C_v = \Delta C_p + \frac{VT\alpha^2}{\beta} \quad (4.20)$$

onde V é o volume molar do líquido em $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$, T é a temperatura de trabalho em K, α é o coeficiente de expansão térmica em K^{-1} , e β é a compressibilidade isotérmica em $\text{m}^2 \text{N}^{-1}$.

Substituindo a equação (4.20) na equação (4.19), tem-se uma nova equação para a estimativa da entalpia padrão molar de vaporização :

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = \Delta_{\text{cavr}} H_m^\circ (1 + \omega) + T \left[\Delta C_p + \frac{VT\alpha^2}{\beta} \right] \quad (4.21)$$

Apesar de ser eliminada uma incógnita relacionada com a capacidade calorífica a volume constante, continua-se ainda com a dificuldade para o cálculo do fator acêntrico de Pitzer (ω), que é feito através da pressão reduzida quando a temperatura reduzida é 0,7,¹⁰⁰ e que não é facilmente encontrado na literatura.

Para se contornar essa dificuldade, usa-se uma simplificação proposta,¹⁰⁴ onde o fator acêntrico pode ser calculado através das temperaturas de ebulição (T_b) e crítica (T_c) e da pressão crítica (p_c) :

$$\omega = \frac{T_b}{5,365 (T_c - T_b)} \ln(p_c) - 1 \quad (4.22)$$

Nota-se que todos os valores necessários já estão disponíveis, para todos os líquidos utilizados, na tabela 4.4.

Os valores do fator acêntrico de Pitzer estão mostrados na tabela 4.15, os quais foram calculados para todos os líquidos utilizados nesta tese.

Tabela 4.15. Valores do fator acêntrico de Pitzer (ω) para os solutos e solventes.

Soluto	ω	Solvente	ω
acetato de metila	0,328	n-hexano	0,307
acetato de etila	0,371	n-heptano	0,355
acetato de n-propila	0,397	cicloexano	0,221
acetato de n-butila	0,426	ttc	0,203
acetato de n-amila	0,432	dioxano	0,293
propionato de etila	0,398	dce	0,290
n-butirato de etila	0,465	acetona	0,333
n-hexanoato de etila	0,460	etanol	0,647
		água	0,366

Nas tabelas seguintes, tabela 4.16 e 4.17, estão os dados para os solventes e solutos também necessários para a estimativa da entalpia padrão molar de vaporização. Serão apresentados a da capacidade calorífica a pressão constante dos estados gasoso ($C_p(g)$) e líquido ($C_p(l)$),¹¹⁰⁻¹¹² o coeficiente

de expansão térmica (α)^{90,94} e a compressibilidade isotérmica (β)^{90,94,106}. Os volumes molares já estão listados na tabela 4.10.

Tabela 4.16. Valores de capacidade calorífica a pressão constante, coeficiente de expansão térmica e compressibilidade isotérmica para os solventes.

Solvente	$C_p(g)^a$	$C_p(l)^a$	$\alpha \times 10^3^b$	$\beta \times 10^{10}^b$
	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	K^{-1}	m^2N^{-1}
n-hexano	143,09	189,12 ^e	1,361	16,72
n-heptano	165,98	224,93	1,247 ^f	14,40 ^g
cicloexano	106,27	156,48 ^e	1,217 ^g	12,30
ttc	83,30 ^c	131,75 ^c	1,218	10,67
dioxano	119,32 ^d	152,72 ^e	1,096	7,38 ^h
dce	78,66 ^c	129,29 ^c	1,156	11,19
acetona	74,89 ^e	126,44 ^e	1,421	12,55
etanol	65,44 ^c	114,46 ^c	1,109	11,87
água	33,58 ^c	75,30 ^c	0,257	4,52

a) Ref. 76; b) Ref. 94; c) Ref. 110; d) calculado, Ref. 111; e) Ref. 112; f) Ref. 109; g) Ref. 90; h) calculado, Ref. 113.

Na tabela 4.17 estão listados os valores para os solutos. Destaca-se que os nomes dos solutos foram abreviados para termos uma melhor visualização dos dados. A sistemática utilizada para a abreviação indicada consistiu na utilização das duas primeiras letras do primeiro nome do éster, com as duas primeiras letras do radical do éster. Por exemplo, para o acetato de metila, a abreviação utilizada foi acme.

Ressalta-se que as técnicas de obtenção dos valores indicados, nas tabelas, como calculado estão descritas no apêndice B. Os valores de capacidade calorífica a pressão constante dos ésteres acetato de propila e acetato de n-amila não foram encontradas em literatura.

Tabela 4.17. Valores de capacidade calorífica a pressão constante, coeficiente de expansão térmica e compressibilidade isotérmica para os solutos.

Solutos	$C_p(g)^a$	$C_p(l)^b$	$\alpha \times 10^3^c$	$\beta \times 10^{10}^c$
	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	K^{-1}	m^2N^{-1}
acme	100,78	155,60	1,358	10,10
acet	121,34 ^d	169,03 ^d	1,342	10,50
acpr	136,30	----	1,216 ^f	12,39 ^g
acbu	154,17	228,40	1,164	11,88 ^g
acam	172,06	----	1,057 ^f	11,08 ^g
pret	136,30	197,60 ^e	1,267 ^f	12,91 ^g
buet	154,17	225,70 ^e	1,197	10,10
hxet	189,97	289,30 ^e	1,302 ^f	13,97 ^g

a) calculado, Ref. 111; b) Ref. 76; c) Ref. 94; d) Ref. 112; e) Ref. 35; f) calculado, Ref. 76; g) calculado, Ref. 113.

Com todos os dados em mãos é possível, então, o cálculo da entalpia padrão molar de vaporização dos líquidos utilizados. Os resultados obtidos da entalpia padrão molar de vaporização, bem como os valores obtidos em literatura desta entalpia, estão resumidos na tabela 4.18.

Os erros relativos foram calculados considerando o valor verdadeiro como sendo o de literatura e o valor estimado como sendo o valor medido. O erro relativo é obtido pela divisão da diferença entre o valor verdadeiro e o medido pelo valor verdadeiro, cujo resultado obtido é multiplicado por cem.¹⁰⁸

Para a análise dos dados apresentados na tabela 4.18 os compostos serão separados em solventes e solutos. Na classe dos solutos estão os ésteres e na do solventes os demais compostos.

No caso dos solventes, observa-se um grande erro relativo no caso do dioxano, 31,26 %, isto, provavelmente, é devido às estimativas dos valores necessários ao cálculo da entalpia de vaporização. Para os demais solventes, como os alcanos lineares, principalmente o n-hexano, apresentou um considerável desvio do valor encontrado em literatura. Os solventes que

Tabela 4.18. Valores de entalpias padrão molar de vaporização calculadas e de literatura para os compostos utilizados.

Composto	$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ (\text{calc})$ kJmol ⁻¹	$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ (\text{lit})^a$ kJmol ⁻¹	Erro relativo (%)
acetato de metila	35,36	32,50 ^b	8,80
acetato de etila	44,95	35,69 ^b	25,94
acetato de n-butila	39,35	43,60	-9,75
propionato de etila	39,90	39,27 ^b	1,60
n-butirato de etila	47,47	42,68 ^b	11,22
n-hexanoato de etila	46,24	51,72 ^b	-10,60
n-hexano	37,63	31,55	19,27
n-heptano	39,60	36,55	8,34
cicloexano	32,72	33,04	-0,97
tetracloreto de carbono	32,95	32,41	1,67
dioxano	46,94	35,76 ^c	31,26
1,2-dicloroetano	33,08	34,27	-3,47
acetona	33,77	31,97 ^c	5,63
etanol	47,26	42,31	11,70
água	37,22	43,99	-15,39

a) Ref. 76; b) Ref. 35; c) Ref. 114.

apresentam pontes de hidrogênio em seu interior apresentaram um desvio acima de 10 % . Estes desvios podem ser atribuídos ao cálculo da entalpia padrão molar de cavidade de referência, uma vez que a fórmula utilizada, equação (4.13), foi formulada para líquidos com baixa polaridade, o que não é o caso dos referidos líquidos.

No caso dos solutos, o comportamento da entalpia padrão molar de vaporização estimada não seguiu comportamento algum com o aumento da cadeia do éster. Por exemplo, no caso em que houve apenas um acréscimo carbono no radical, passando de propionato de etila para butanoato de etila, o erro relativo passou de um valor muito pequeno, 1,6 %, para um valor grande, 11,22 %.

Outro valor com grande desvio foi o encontrado para o caso de acetato de etila que não era esperado, uma vez que todos os valores foram encontrados em literatura e por isso não provocaria uma grande diferença entre o valor de entalpia padrão molar de vaporização calculado e o encontrado em literatura. Essa grande diferença só pode então ser atribuída ao método de estimativa. Desse modo, será desconsiderada, por enquanto, esse tipo de método de estimativa para fazermos a estimativa através da entalpia padrão molar de solução encontrada experimentalmente.

Para se seguir com esse raciocínio será necessário introduzir uma nova grandeza termoquímica, ou seja, a entalpia padrão molar de solvatação.

Definida como a transferência de um mol do soluto de uma posição fixa na fase de gás ideal para posições fixas no solvente,¹¹⁵ a entalpia de solvatação, $\Delta_{\text{solv}} H$, pode ser calculada através da fórmula:^{34,35}

$$\Delta_{\text{solv}} H_m^\circ = \Delta_{\text{sol}} H_m^\circ - \Delta_{\text{vap}} H_m^\circ \quad (4.23)$$

Esta fórmula deriva do ciclo termoquímico que representa a solvatação de um líquido em um solvente, o qual pode ser visto na figura 4.9.

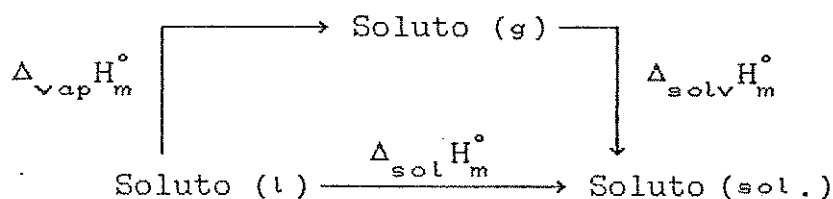


Figura 4.9. Ciclo termoquímico da entalpia padrão molar de solvatação.

A entalpia padrão molar de solvatação pode ser separada em duas componentes: a entalpia padrão molar de interação e a entalpia padrão molar de formação de cavidade.⁶⁷ Então :

$$\Delta_{\text{solv}} H_m^\circ = \Delta_{\text{cav}} H_m^\circ + \Delta_{\text{int}} H_m^\circ - 2,5RT \quad (4.24)$$

O termo $2,5RT$ corresponde à perda de energia de translação ($1,5RT$) das moléculas gasosas e ao trabalho de compressão à pressão constante.¹¹⁵

Desse modo, combinando as equações (4.23) e (4.24), chega-se à equação que fornece a entalpia padrão molar de vaporização através da entalpia de solução :

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = \Delta_{\text{sol}} H_m^\circ - \Delta_{\text{int}} H_m^\circ - \Delta_{\text{cav}} H_m^\circ + 2,5RT \quad (4.25)$$

Simplificando a equação (4.25) com a substituição da entalpia padrão molar de interação pela entalpia padrão molar de formação de cavidade, cuja relação é dada pela equação (4.1), teremos que :

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = \Delta_{\text{sol}} H_m^\circ + \Delta_{\text{cav}} H_m^\circ + 2,5RT \quad (4.26)$$

Com o auxílio da equação (4.26), pode-se estimar a entalpia padrão molar de vaporização. Os dados das entalpias padrão molar de solução e de cavidade estão listadas nas tabelas 4.1 e 4.6, respectivamente. Serão utilizados aqui os valores de entalpia padrão molar de solução para o 1,2-dicloroetano, pois os valores encontrados para a entalpia padrão molar de vaporização foram os mesmos quando utilizamos os dados do solvente n-hexano.

No caso dos solventes, o valor de entalpia padrão molar de formação de cavidade foi igualado ao valor da entalpia padrão molar de cavidade de referência e o valor da entalpia padrão molar de solução foi considerado nulo, uma vez que quando dissolvemos uma substância nela mesmo não há variação de entalpia no sistema.

A tabela 4.19 mostra os resultados de entalpia padrão molar de vaporização obtidas e as encontradas em literatura, além do erro relativo entre elas.

O valor da entalpia padrão molar de vaporização do acetato de n-amila foi calculado através de equações já conhecidas,^{69,111} e cujo cálculo está apresentado no apêndice B.

Tabela 4.19. Valores de entalpias padrão molar de vaporização calculadas e de literatura para os solutos e solventes.

Composto	$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ (\text{calc})$	$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ (\text{lit})^a$	Erro relativo (%)
	kJmol^{-1}	kJmol^{-1}	
acetato de metila	36,21	32,50 ^b	11,42
acetato de etila	38,20	35,69 ^b	7,03
acetato de propila	40,43	39,08	3,45
acetato de n-butila	42,73	43,60	-2,00
acetato de n-amila	44,66	47,37 ^c	-5,72
propionato de etila	40,25	39,27 ^b	2,50
n-butirato de etila	43,17	42,68 ^b	1,15
n-hexanoato de etila	48,37	51,72 ^b	-6,48
n-hexano	35,77	31,55	13,38
n-heptano	38,85	36,55	6,29
cicloexano	36,33	33,04	9,96
tetracloreto de carbono	36,04	32,41	11,20
dioxano	40,06	35,76 ^d	12,02
1,2-dicloroetano	38,50	34,27	12,34
acetona	36,31	31,97 ^d	13,58
etanol	44,12	42,31	4,28
água	45,65	43,99	3,77

a) Ref. 76; b) Ref. 35; c) calculado, Refs. 69 e 111; d) Ref. 114.

Neste caso de estimativa, como pode ser observado pela tabela 4.19, os erros relativos foram, em geral, menores que os apresentados no método anterior, mostrados na tabela 4.18.

No caso dos solutos, os valores de entalpia padrão molar de vaporização foram melhor estimados pelo método presente, sendo que o erro entre os valores em momento algum foi maior que 12%, um desvio que pode ser considerado satisfatório.

Os desvios entre os valores foram maiores no caso de moléculas muito pequenas, como o acetato de metila (11,42%), mas quando aumentamos a molécula, cujo caso extremo está representado pelo n-hexanoato de etila (-6,48%), nota-se que não existe uma tendência de aumento de desvio com o aumento da cadeia do éster. Observou-se também que a entalpia padrão molar de vaporização é melhor comportada quando a comparamos com o aumento de número de carbonos no radical do éster pois com isso a entalpia padrão molar de vaporização também apresenta um aumento. Por exemplo, quando o acetato de metila tem seu radical aumentado de um carbono, passando a acetato de etila, o valor da entalpia padrão molar de vaporização passa de 36,21 para 38,20 kJmol^{-1} , cujo comportamento segue uma progressão até o n-hexanoato de etila.

No caso dos solventes, os valores estimados por este método são em muitos casos mais próximos dos de literatura, que os estimados anteriormente. Exemplos representativos são os solventes formadores de pontes de hidrogênio. No caso anterior, o etanol e a água apresentaram desvios de 11,70 e -15,39 % em relação aos valores de literatura, ao passo que no método agora aplicado, estes desvios caem para 4,28 e 3,77 %, respectivamente. Isto indica que a segunda forma de estimativa é mais precisa nos casos de solventes fortemente polares.

Esta queda de desvios também ocorrem para os seguintes solventes : n-hexano (passa de 19,27 % para 13,38 % do primeiro método para o segundo método estimativo), n-heptano (8,34 % para 6,29 %) e dioxano (31,26 % para 12,02 %).

Nos demais solventes, entretanto, o método aqui testado mostrou maior desvio em relação aos valores de entalpia padrão molar de vaporização encontrados na literatura.

Apesar disto, os erros deste método, em relação aos solventes, foram mais constantes para cada grupo de solventes, isto é, para os solventes apróticos e polares, por exemplo, os desvios ficaram em torno de 12 %. Já em relação aos solutos, os valores estimados de entalpia padrão molar de vaporização foram mais precisos.

Pelos motivos anteriormente apresentados, sugere-se que este seja o método empregado para a estimativa de entalpia padrão molar de vaporização de líquidos. Outro fator que favorece este método é sua facilidade de aplicação e de obtenção de dados.

4.6. Entalpia Padrão Molar de Solvatação

Tratando igualmente do efeito da colocação de um soluto em um solvente, a entalpia padrão molar de solvatação também fornece indícios sobre as interações soluto-solvente e solvente-solvente. Sua obtenção foi explicada no item anterior e a equação utilizada é a equação (4.23).

Por esta equação pode-se verificar a possibilidade de podermos identificar a contribuição dos grupos metílenos e do grupo final da molécula para a entalpia padrão molar de solvatação.³⁴ Isto porque a entalpia padrão molar de solvatação, para um dado solvente, pode ser expressa por uma equação linear da forma:

$$\Delta_{\text{solv}} H_m^\circ = B + n(\text{CH}_2)$$

onde B é o intercepto da reta e que fornece o valor do parâmetro de solvatação do grupo final e a inclinação da reta fornece a contribuição do grupo metileno.

Na tabela 4.20 encontram-se os valores da entalpia padrão molar de solvatação dos ésteres nos solventes 1,2-dicloroetano e n-hexano. Os valores da entalpia padrão molar de solução estão listados nas tabelas 4.1 e 4.2 e os valores da entalpia padrão molar de vaporização estão na tabela 4.19, sendo utilizados os valores de literatura.

A opção pela utilização dos valores de entalpia padrão molar de vaporização encontrados em literatura deve-se ao fato que, não deve-se utilizar, quando possível, valores estimados a fim de ser evitada a propagação de possíveis erros.

Tabela 4.20. Entalpia padrão molar de solvatação de éster pelos solventes 1,2-dicloroetano e n-hexano.

Solutos	dce	hex
	$-\Delta_{\text{solv}} H_m^\circ$ kJmol ⁻¹	$-\Delta_{\text{solv}} H_m^\circ$ kJmol ⁻¹
acetato de metila	33,38	21,40
acetato de etila	36,26	28,28
acetato de n-propila	39,79	33,45
acetato de n-butila	44,53	38,40
acetato de n-amila	47,30	42,50
propionato de etila	37,94	32,52
n-butirato de etila	41,86	36,71
n-hexanoato de etila	50,46	47,24

Nota-se, na tabela 4.20, novamente, o comportamento diferenciado dos dois solventes frente aos solutos pois, o 1,2-dicloroetano mostra-se mais solvatante que o n-hexano para todos os solutos.

Esse comportamento é devido às características inerentes aos solventes, isto é, o 1,2-dicloroetano que é considerado um solvente aprótico polar apresenta as mesmas características que os solutos, o que favorece a dissolução do éster em seu interior, favorecendo assim a solvatação.

Um comportamento linear da entalpia padrão molar de solvatação frente ao número de grupos metílenos no radical também está presente. Nas figuras 4.10 e 4.11 este comportamento é melhor visualizado.

A figura 4.10 ilustra o comportamento da entalpia padrão molar de solvatação quando aumenta-se o número de carbonos no radical alcoólico dos acetatos de alquila, tanto para o solvente 1,2-dicloroetano, como para o solvente n-hexano.

Na figura 4.11 ilustra o mesmo comportamento com relação ao aumento do número de carbonos no radical ácido dos alcenoatos de etila, igualmente para os dois solventes.

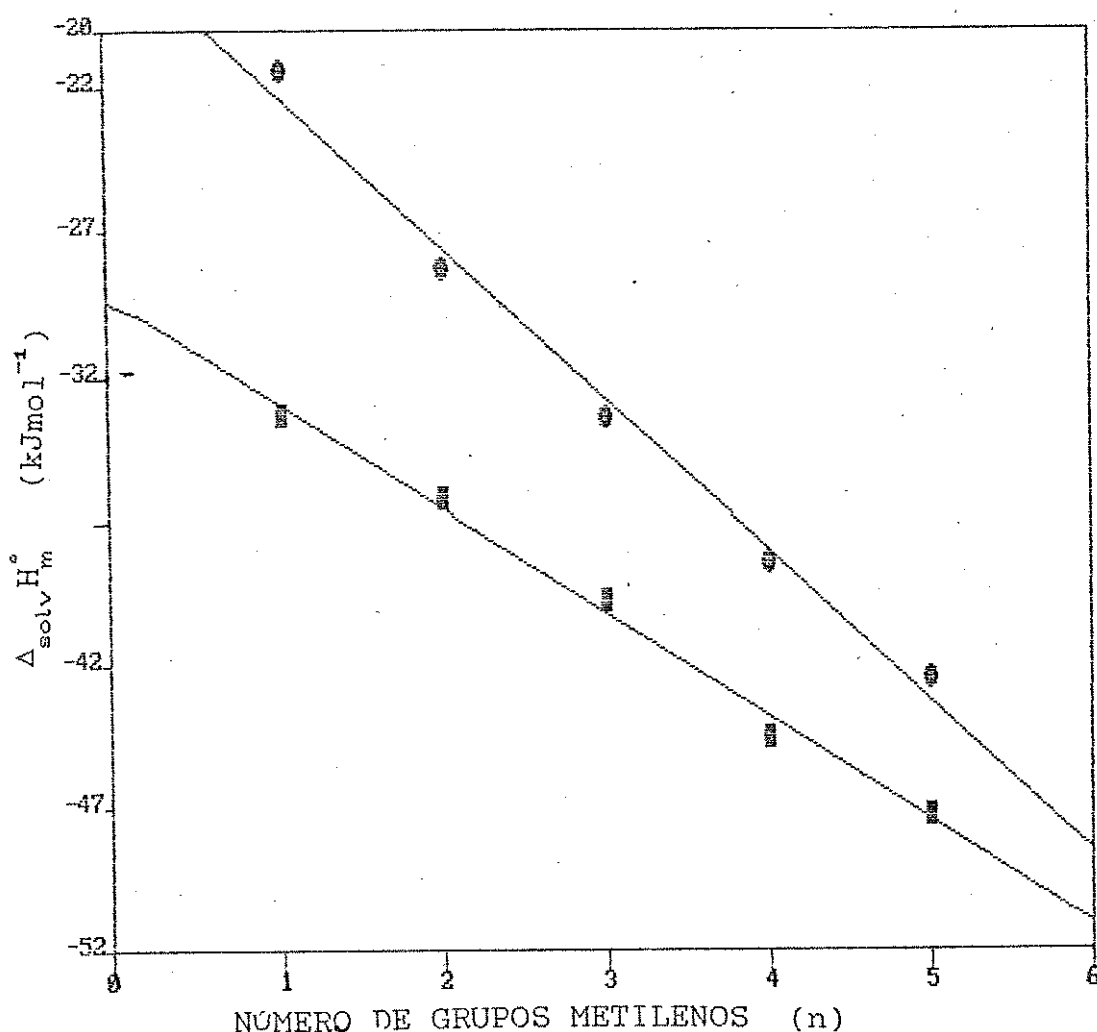


Figura 4.10. Entalpia padrão molar de solvatação (kJmol^{-1}) versus o número de grupos metílenos (n) do radical alcoólico dos acetatos de alquila para 1,2-dicloroetano (■) e n-hexano (●).

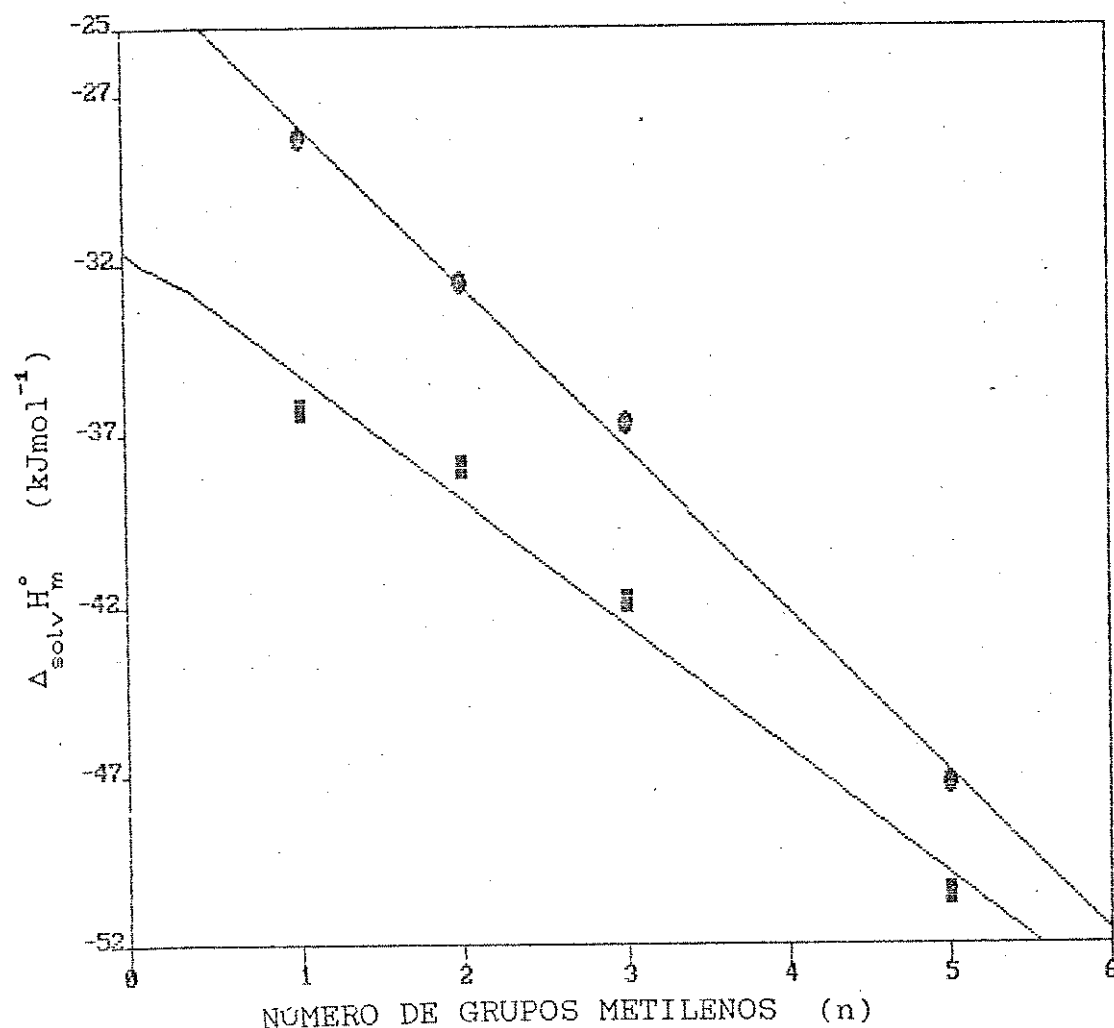


Figura 4.11. Entalpia padrão molar de solvatação (kJmol^{-1}) versus o número de grupos metilenos (n) do radical ácido dos alcanoatos de etila para 1,2-dicloroetano (■) e n -hexano (●).

Fazendo uma regressão linear das retas obtidas, pode-se chegar às equações que regem a entalpia padrão molar de solvatação em relação ao número de grupos metilenos existentes no radical alcóólico. Deve ser lembrado que o número de grupos metilenos (n) foi obtido através da fórmula genérica para os acetatos, $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{H}$.

O valor do intercepto no caso dos acetatos corresponde ao valor necessário para a solvatação do grupo final: $\text{CH}_3\text{COO}\cdots\text{H}$.

Deste modo, para o solvente 1,2-dicloroetano obteve-se :

$$\Delta_{\text{solv}} H_m^\circ = - (3,61 \pm 0,18)n - (29,42 \pm 0,59)$$

e para o solvente n-hexano

$$\Delta_{\text{solv}} H_m^\circ = - (5,23 \pm 0,29)n - (17,11 \pm 0,96)$$

Pelas equações obtidas nota-se que a solvatação do grupo final dos acetatos é favorecida quando esta ocorre no solvente mais polar, o que era esperado uma vez que neste solvente haverá uma melhor interação entre o grupo e o solvente, devido a formação de pontes de hidrogênio entre eles.

No caso de n-hexano, a interação do solvente com o grupo final é mais fraca do que a ocorrida com o 1,2-dicloroetano, provocando um menor parâmetro de solvatação do grupo final, como indicam os valores do intercepto, encontrados nas equações acima, 29,42 contra 17,11, respectivamente.

Considerando agora o coeficiente angular obtido para os dois solventes, nota-se que o aumento no número de grupos metileno no radical alcoólico influencia mais no caso do n-hexano. Isto deve-se ao fato da grande afinidade do solvente pela cadeia alifática do soluto.³⁴

Valores similares aos encontrados para o n-hexano foram encontrados para a dissolução de ésteres em cicloexano,³⁴ cuja equação para a entalpia padrão molar assume a forma $\Delta_{\text{solv}} H_m^\circ = - 4,48n - 18,8$.³⁴

Igualmente, os valores obtidos para o 1,2-dicloroetano aproxima-se ao encontrado para a água, só que para a hidratação o valor para o grupo final foi mais negativo. Assim, a equação para a entalpia padrão molar assume a forma $\Delta_{\text{solv}} H_m^\circ = - 3,46n - 37,7$.³⁴

No caso dos alcenoatos de etila, a fórmula genérica utilizada para obtermos o número dos grupos metilenos foi $H(\text{CH}_2)_n\text{COOC}_2\text{H}_5$ e o grupo final foi identificado ao grupo $H\cdots\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Então, para o solvente 1,2-dicloroetano a equação para a entalpia padrão molar de solvatação, obtida através de regressão linear, fica :

$$\Delta_{\text{solv}} H_m^\circ = - (3,67 \pm 0,39)n - (31,54 \pm 1,15)$$

e para o n-hexano:

$$\Delta_{\text{solv}} H_m^\circ = - (4,75 \pm 0,20)n - (23,17 \pm 0,60)$$

Observando os valores do coeficiente angular, nota-se que os valores encontrados para os alcenoatos de etila são similares aos encontrados para os acetatos de alquila. Novamente, vê-se um favorecimento da solvatação no solvente n-hexano, devido a sua afinidade pela cadeia alifática.

No caso dos valores de intercepto, uma diferença pode ser notada no caso do solvente n-hexano, mas não no solvente 1,2-dicloroetano. Isto deve-se a que o grupo terminal dos alcenoatos de etila apresentam menor polaridade devido a presença de um carbono a mais, do que o correspondente grupo dos acetatos de alquila. Esta menor polaridade facilita a interação de um solvente apolar, o n-hexano, aumentando a contribuição deste termo ao valor final da entalpia de solvatação.

Propõe-se que as equações encontradas para os acetatos e alcenoatos podem ser utilizadas para um número de grupos metilenos maiores, ou seja, com ésteres de cadeia alifática maior, do que as utilizadas aqui.

5. CONCLUSÕES

As entalpias padrão molar de solução encontradas experimentalmente, demonstraram a existência de uma forte relação entre as características dos solutos e dos solventes. Solventes com características similares aos solutos, apróticos e polares, demonstraram uma baixa entalpia padrão molar de solução indicando que, os ésteres eram facilmente solubilizados no seu interior. Em contrapartida, na dissolução dos ésteres em solventes apolares, observou-se que a dissolução provocava uma grande variação de entalpia, indicando uma dissolução dificultada dos ésteres. Essas diferenças podem ser observadas nos valores obtidos na dissolução do acetato de etila, onde o valor de entalpia padrão molar de solução em acetona, um solvente considerado polar aprótico, foi de $0,42 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$ e em n-heptano, $6,02 \pm 0,07 \text{ kJmol}^{-1}$.

As entalpias padrão molar de formação de cavidade mostraram-se de fácil obtenção através da entalpia de solução. No caso de aumento da cadeia alifática dos ésteres, esta entalpia correlacionou-se com o aumento da área do éster, para ambos os solventes utilizados. Assim obteve-se para o 1,2-dicloroetano $\Delta_{\text{cav}}H_m^\circ = (15,11 \pm 1,00) + (0,85 \pm 0,04) V^{2/3}$ e para o n-hexano $\Delta_{\text{cav}}H_m^\circ = - (8,89 \pm 2,59) + (1,56 \pm 0,10) V^{2/3}$.

Em relação aos solventes, a sistemática utilizada na obtenção dos valores de entalpia padrão molar de formação de cavidade, mostrou-se não adequada, quando utilizada para solventes fortemente polares, como o etanol e a água, mas aplicável nos demais casos. Aqui, também, foi possível a determinação de uma correlação entre o valor da entalpia padrão molar de formação de cavidade e o raio dos solventes utilizados, ou seja, $\Delta_{\text{cav}}H_m^\circ = (65,22 \pm 5,68) - (13,24 \pm 2,10) r$.

A entalpia padrão molar de interação foi estimada através de dois métodos: 1) igualando-se a entalpia de interação à duas vezes a entalpia de formação de cavidade e 2) sem a

consideração desta igualdade. Os valores obtidos através dos dois métodos foram diferentes, mas não o suficiente para desprezar o primeiro método, que mostrou ser de mais fácil e rápida aplicação.

As correlações entre a entalpia padrão molar de interação e a área do soluto, para os solventes 1,2-dicloroetano e n-hexano podem ser comprovadas pelas equações $\Delta_{int}H_m^\circ = (28,94 \pm 2,67) + (1,74 \pm 0,11) V^{2/3}$ e $\Delta_{int}H_m^\circ = - (17,71 \pm 5,17) + (3,13 \pm 0,21) V^{2/3}$, para 1,2-dicloroetano e n-hexano, respectivamente. Para o caso onde foi utilizado um único soluto em diversos solventes, não houve qualquer relação com o raio. No entanto, o comportamento da entalpia padrão molar de interação seguiu a polaridade dos solventes demonstrando que solventes mais polares provocaram interações mais fortes. Então, o dioxano, solvente polar, exibiu um valor de entalpia padrão molar de interação com o acetato de etila de $-62,78 \text{ kJmol}^{-1}$, contra apenas $-50,28 \text{ kJmol}^{-1}$ para o n-hexano.

O método estimativo original para o cálculo da entalpia padrão molar de vaporização, através da entalpia padrão molar de solução mostrou ser útil uma vez que, é de fácil aplicabilidade, muito embora apresente desvios daqueles encontrados na literatura. Esta metodologia apresentou uma variação de desvios em torno de um mesmo valor para um tipo de solvente. Por exemplo, para os solventes apróticos e apolares o desvio ficou em torno de 12% e para os solventes próticos, o mesmo esteve em torno de 4%.

Finalmente, os valores de entalpia padrão molar de solvatação, que também foram obtidos através da entalpia padrão molar de solução, mostraram um comportamento diferenciado nos solventes 1,2-dicloroetano e n-hexano frente aos ésteres utilizados, ou seja, o solvente 1,2-dicloroetano, mais polar, mostrou uma capacidade de solvatação maior que o n-hexano, que é considerado um solvente apolar, cujos resultados podem ser exemplificado pela solvatação do propionato de etila que foram,

-37,94 e 32,52 kJmol⁻¹, respectivamente. Os valores tiveram uma dependência linear entre o número de grupos metileno na molécula do éster, acrescentada de um valor que é devido à solvatação do grupo final, que é o radical da molécula que resta após a retirada dos grupos metilenos. Assim, obteve-se para 1,2-dicloroetano, $\Delta_{\text{solv}}H_m^\circ = - (3,61 \pm 1,18)n - (29,42 \pm 0,59)$ e para n-hexano, $\Delta_{\text{solv}}H_m^\circ = - (5,23 \pm 0,29)n - (17,11 \pm 0,96)$.

Em todos os estudos entálpicos realizados foram observados diferentes comportamentos dos ésteres em relação ao solvente. As interações éster-solvente mais favoráveis foram com os solventes de características semelhantes aos ésteres, ou seja os solventes apróticos e polares, como 1,2-dicloroetano e acetona, e as mais desfavoráveis foram aquelas ocorridas entre os ésteres e os solventes apolares, como n-hexano e n-heptano.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] U.Mortensen, B.Norén and I.Wadsö, *Bull. Ecol. Res. Comm.*, 17 (1973) 189.
- [2] G.Rialdi, E.Battistel and B.G.Barisas, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 349.
- [3] M.J.Dauncey, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 1.
- [4] A.D.F.Addink, G.van den Thillart, H.Smit and J.van Waversveld, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 41.
- [5] P.J.J.Sauer and H.K.A.Visser, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 49.
- [6] P.Schultze-Motel, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 57.
- [7] R.S.Criddle, R.W.Breidenbach and L.D.Hansen, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 67.
- [8] R.S.Seymor, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 91.
- [9] T.Hirata and T.Nishimoto, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 99.
- [10] G.Buckton, S.J.Russell and A.E.Beezer, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 195.
- [11] U.Reh, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 107.
- [12] K.Drong, I.Lamprecht, Ch.Motzkus and B.Schaarschmidt, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 125.
- [13] P.Weppen, B.G.Müller, J.Ebens and D.Schuller, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 135.

- [14] U. von Stockar and I.W. Marison, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 215.
- [15] B. Zentgraf, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 243.
- [16] A. Raemy and P. Lambelet, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 417.
- [17] K. Münzing, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 441.
- [18] A.W. Adamson, *A Textbook of Physical Chemistry*, Academic Press Inc., New York, 1973.
- [19] R.A. Pierotti, *Chem. Rev.*, 76 (1976) 717.
- [20] J.F. Coetzee and C.D. Ritchie, *Solute-Solvent Interactions*, Marcel Dekker Ed., New York, 1969.
- [21] A.S. Gonçalves and C. Airoidi, *Polyhedron*, 24 (1989) 2901.
- [22] C. Airoidi and S.F. de Oliveira, *Struct. Chem.*, 1991, 41.
- [23] International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission of Thermodynamics, J.D. Cox Ed., *Pure Appl. Chem.*, 51 (1979) 394.
- [24] G.L. Rolim, J.A. Simoni, C. Airoidi and A.P. Chagas, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1 (1990) 95.
- [25] C. Airoidi, M.L.C.P. Silva and A.P. Chagas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 1913.
- [26] C. Airoidi and E.A. Digiampietri, *J. Chem. Thermodyn.*, 24 (1992) 33.

- [27] A.G.de Souza, J.H.de Souza and C.Airoidi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 1751.
- [28] C.Airoidi and A.G.de Souza, *J. Chem. Thermodyn.*, 21 (1989) 283.
- [29] L.S.Santo Júnior, *Termoquímica de Quelatos de 2,2,6,6-Tetrametil-3,5-heptanodiona com Elementos Lantanídicos*, tese de doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1992.
- [30] F.T.Wall, *Chemical Thermodynamics - a Course of Study*, 3rd Ed., W.H.Freeman and Company, San Francisco, 1974.
- [31] M.M.A.C.S.Dionísio, *Contribuição para o Desenvolvimento de Métodos de Estimativa de Entalpias de Sublimação*, relatório de estágio, Faculdade de Ciências de Lisboa, Lisboa, 1987.
- [32] Y.Yoshimura and M.Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61 (1988) 1887.
- [33] O.Popovych and R.P.T.Tomkins, *Nonaqueous Solution Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [34] G.Della Gatta, L.Stradella and P.Venturello, *J. Sol. Chem.*, 10 (1981) 209.
- [35] S.-O.Nilsson and I.Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.*, 18 (1986) 673.
- [36] J.H.Stern and A.Hermann, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 306.
- [37] R.F.Cross and P.T.McTigue, *Aust. J. Chem.*, 30 (1977) 2597.

- [38] G.Némethy and H.A.Scheraga, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 3401.
- [39] P.J.Rosky and M.Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, (1979) 1913.
- [40] M.H.Abraham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 80 (1984) 153.
- [41] M.H.Abraham, P.L.Grelrier and R.A.McGill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1988, 339.
- [42] A.Blume, *Thermochim. Acta*, 193 (1991) 299.
- [43] E.M.Arnett, L.Jores, E.Mitchell, T.S.R.Murty, T.M.Gorrie and P.v.R.Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2365.
- [44] J.Ortega, *J. Chem. Thermodyn.*, 22 (1990) 1165.
- [45] J.Ortega, J.S.Matos and J.A.Peña, *Thermochim. Acta*, 160 (1990) 337.
- [46] J.Ortega, J.S.Matos and J.A.Peña, *Thermochim. Acta*, 168 (1990) 121.
- [47] J.Ortega, J.L.Legido, J.Fernandez, L.Pias and M.I.Paz-Andrade, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 95 (1991) 128.
- [48] J.Ortega, *J. Chem. Thermodyn.*, 21 (1991) 327.
- [49] J.Ortega, *J. Chem. Thermodyn.*, 21 (1991) 1057.
- [50] J.Ortega, J.S.Matos and J.A.Peña, *Thermochim. Acta*, 195 (1992) 321.

- [51] J.-P.E.Grolier, D.Ballet and A.Viallard, *J. Chem. Thermodyn.*, 6 (1974) 895.
- [52] J.M.Navarro, M.Pintos, R.Bravo and M.I.Paz-Andrade, *J. Chem. Thermodyn.*, 16 (1984) 105.
- [53] M.L.G.de Soria, J.L.Zurita, M.A.Postigo and M.Katz, *Thermochim. Acta*, 130 (1988) 249.
- [54] J.-P.Grolier and A.Viallard, *J. Chim. Phys.*, 68 (1971) 1582.
- [55] J.-P.Grolier and A.Viallard, *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 203.
- [56] J.Polak and B.C.-V.Lu, *J. Chem. Thermodyn.*, 4 (1972) 469.
- [57] J.Fernandez, M.I.Paz-Andrade, F.Sarmiento and R.Bravo, *J. Chem. Thermodyn.*, 15 (1983) 1145.
- [58] J.Ortega, J.S.Matos, M.I.Paz-Andrade, *J. Chem. Thermodyn.*, 17 (1985) 1127.
- [59] J.Ortega and J.D.Garcia, *Can. J. Chem.*, 66 (1988) 1520.
- [60] J.Ortega J.A.Peña and J.S.Matos, *J. Indian Chem. Soc.*, 65 (1988) 551.
- [61] J.Ortega, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92 (1988) 1149.
- [62] R.Fuchs, T.M.Young and R.F.Rodewald, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4705.

- [63] P.P.S.Saluja, T.M.Young, R.F.Rodewald, F.H.Fuchs, D.Kohli and R.Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2949.
- [64] P.P.S.Saluja, L.A.Peacock and R.Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1958.
- [65] W.K.Stephenson and R.Fuchs, *Can. J. Chem.*, 63 (1985) 336.
- [66] W.K.Stephenson and R.Fuchs, *Can. J. Chem.*, 63 (1985) 342.
- [67] W.K.Stephenson and R.Fuchs, *Can. J. Chem.*, 63 (1985) 2529.
- [68] J.S.Chickos and D.G.Hesse, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 3424.
- [69] R.C.Reid, J.M.Prausnitz and B.E.Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Ed., McGraw-Hill Book Company, San Francisco, 1986
- [70] M.Ducros, J.F.Gruson and H.Sannier, *Thermochim. Acta*, 30 (1980) 39.
- [71] E.F.Lot, *Termoquímica dos Adutos de Haletos da Família do Zinco com Bases de Lewis : Estimativa de algumas Entalpias de Dissociação Metal-Ligante*, tese de doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1992.
- [72] A.P.Chagas and C.Airoidi, *Polyhedron*, 8 (1989) 1093.
- [73] P.M.Burkinshaw and C.T.Mortimer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1984, 75.

- [74] A.I.Vogel, *Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa*, Ao Livro Técnico S.A., 3^a Ed., Rio de Janeiro, 1977.
- [75] D.D.Perrin, W.L.F.Armarego and D.P.Perrin, *Purification of Laboratory Chemical*, Pergamon Press, 2nd Ed., Oxford, 1980.
- [76] J.A.Riddick and W.B.Bunger, *Organic Solvents, in Techniques of Chemistry*, A. Weissberger Ed., vol. II, Wiley Interscience, 1970.
- [77] *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill Book Company, 30th Ed., New York, 1985.
- [78] T.Wadsö, *Science Tools*, The LKB Instrument Journal, 13 (1966) 33.
- [79] International Union of Pure and Applied Chemistry Commission on Physicochemical Measurements and Standards, Sub-Commission on Calibration and Test Materials, E.F.G.Herington ed., *Pure Appl. Chem.*, 40 (1974) 392.
- [80] J.Irving and I.Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 195.
- [81] S.Sunner and I.Wadsö, *Science Tools*, 13 (1966) 1.
- [82] G.Ojelund and I.Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 21 (1967) 1838.
- [83] J.D.Hill, G.Ojelund and I.Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 111.
- [84] C.E.Vanderzee and D.L.King, *J. Chem. Thermodyn.*, 4 (1972) 675.

- [85] S.R.Gunn, *J. Chem. Thermodyn.*, **2** (1970) 535.
- [86] M.R.M.C.Santos, *Imobilização de uréia, metiluréia e 1,3-dimetiluréia sobre sílica gel - Síntese, caracterização, quimissorção de cátions divalentes e termoquímica*, tese de doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1992.
- [87] S.R.Gunn, *J. Chem. Thermodyn.*, **3** (1971) 19.
- [88] G.L.Squires, *Practical Physics*, McGraw Hill, London, 1968.
- [89] A.Y.Meyer, *Chem. Soc. Rev.*, **15** (1986) 449.
- [90] Y.Marcus, *Introduction to Liquid State Chemistry*, John Willey & Sons, London, 1977.
- [91] N.A.Allinger, M.P.Cava, D.C.de Jongh, C.R.Johnson, N.A.Lebel and C.L.Stevens, *Química Orgânica*, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978.
- [92] O.Dusart, C.Piekarski and S.Piekarski, *J. Chim. Phys.*, **73** (1976) 832.
- [93] O.Dusart and S.Piekarski, *J. Chim. Phys.*, **76** (1979) 433.
- [94] Y.Marcus, *Ion Solvation*, John Willey & Sons Ltd., Chichester, 1985.
- [95] S.W.Meyer, *J. Phys. Chem.*, **67** (1963) 2160.
- [96] D.D.Deshpande and C.S.Prabhu, *J. Phys. Chem.*, **85** (1981) 1261.

- [97] O. Sinanoğlu, in *Molecular Interactions*, Vol. 3, H. Ratajczak and W.J.Orville-Thomas Eds., New York, 1980, p. 283.
- [98] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 4 (1936) 283.
- [99] O. Sinanoğlu, *J. Chem. Phys.*, 75 (1981) 463.
- [100] J. J. Moura Ramos, *J. Sol. Chem.*, 18 (1989) 957.
- [101] O. Sinanoğlu, *Int. J. Quantum Chem.*, 18 (1980) 381.
- [102] R. A. Pierotti, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 1840.
- [103] J. J. Moura Ramos, M. S. Dionísio, R. C. Gonçalves and H. P. Diogo, *Can. J. Chem.*, 66 (1988) 2894.
- [104] M. S. Dionísio, J. J. Moura Ramos e R. M. Gonçalves, *Can. J. Chem.*, 68 (1990) 1937.
- [105] S. K. Quadri and A. P. Kudchadker, *J. Chem. Thermodyn.*, 23 (1991) 129.
- [106] J. J. Jasper, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 4 (1972) 841.
- [107] J. T. Edward, P. G. Farrel and F. Shahidi, *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 2310.
- [108] N. Baccan, J. C. de Andrade, O. E. S. Godinho and J. S. Barone, *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Editora Edgard Blücher Ltda., 2^a Ed., São Paulo, 1985.
- [109] J. S. Rowlinson and F. L. Swinton, *Liquids and Liquids Mixtures*, Butterworth Scientific, 3rd Ed., London, 1982.

- [110] D.D.Wagman, W.H.Evans, V.B.Parker, I.Halow, S.M.Bailey and R.H.Schumm, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, NBS - Technical Note 270-3, 1968.
- [111] G.J.Janz, *Thermodynamic Properties of Organic Compounds*, Academic Press Inc., New York, 1967.
- [112] M.Kh.Karapet'yants and M.L.Karapet'yants, *Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Compounds*, An Arbor-Humphrey Science Publishers, London, 1970.
- [113] I.Vavrush, *Colloids Surfaces*, 40 (1989) 85.
- [114] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 67th Ed., 1986.
- [115] M.Zółkiewski and W.Zielenkiewicz, *J. Sol. Chem.*, 20 (1991) 517.
- [116] W.E.Dasent, *Inorganic Energetics*, Perguin Books, Glasgow 1970.
- [117] V.Šedivec and J.Flek, *Handbook of Analysis of Organic Solvents*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1976.

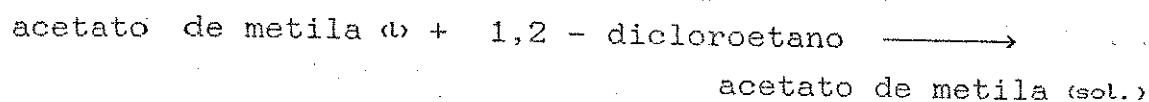
APÊNDICE A

Resultados Experimentais da Entalpias de

Solução a 298,15K

Dados das medidas calorimétricas de solução dos sistemas estudados obtidos a 298,15 K.

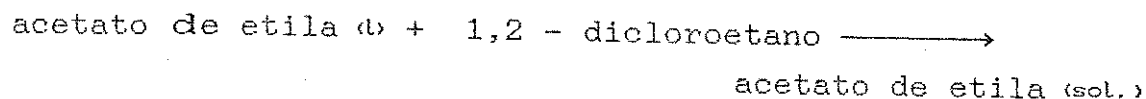
TABELA 1. Variação da entalpia do processo :



$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,16665	2,250	-2,329
0,24785	3,346	-3,670
0,28436	3,839	-4,075
0,29209	3,943	-3,872
0,33339	4,500	-4,727

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = - (1,04 \pm 0,02) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 2. Variação da entalpia do processo :



$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,13689	1,554	-1,734
0,18062	2,050	-2,280
0,19089	2,167	-2,439
0,19989	2,869	-2,467

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = - (1,11 \pm 0,01) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 3. Variação da entalpia do processo :

Acetato de n-propila (l) + 1,2 - dicloroetano $\longrightarrow$
acetato de n-propila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,10186	0,9974	-0,7619
0,15067	1,475	-0,8882
0,15518	1,519	-1,120
0,21009	2,057	-1,511

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = - (0,71 \pm 0,03) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 4. Variação da entalpia do processo :

acetato de n-butila (l) + 1,2 - dicloroetano $\longrightarrow$
acetato de n-butila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,11385	0,9801	-1,058
0,20397	1,756	-1,499
0,22829	1,965	-1,987
0,23692	2,040	-1,883
0,33541	2,888	-2,661

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = - (0,93 \pm 0,03) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 5. Variação de entalpia do processo :

acetato de n-amila (l) + 1,2 - dicloroetano $\longrightarrow$

acetato de n-amila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,14427	1,108	0,0828
0,14736	1,132	0,0778
0,17634	1,354	0,0920
0,20697	1,590	0,1030

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = (0,068 \pm 0,002) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 6. Variação da entalpia do processo :

n-propionato de etila (l) + 1,2 - dicloroetano $\longrightarrow$

n-propionato de etila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,10088	0,9878	-0,740
0,11623	1,138	-0,857
0,16769	1,642	-1,446
0,19669	1,926	-1,651
0,22004	2,155	-1,764
0,25029	2,451	-1,820
0,30223	2,959	-2,380

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = - (0,80 \pm 0,02) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 7. Variação da entalpia do processo :

n-butirato de etila (l) + 1,2 - dicloroetano $\longrightarrow$

n-butirato de etila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,06093	0,5245	0,1280
0,18717	1,611	0,2210
0,19499	1,679	0,2550
0,30290	2,608	0,3960

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = (0,15 \pm 0,01) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 8. Variação da entalpia do processo :

n-hexanoato de etila (l) + 1,2 - dicloroetano $\longrightarrow$

n-hexanoato de etila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,16005	1,110	1,019
0,16425	1,139	1,111
0,18113	1,256	1,265
0,20762	1,440	1,847
0,20903	1,449	2,035
0,21141	1,466	1,913
0,23816	1,651	2,500

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = (1,26 \pm 0,09) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 9. Variação da entalpia do processo :

acetato de metila (l) + n-hexano $\longrightarrow$

acetato de metila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,08892	1,200	12,07
0,09090	1,227	13,44
0,10491	1,416	15,69
0,14364	1,939	21,73

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = (10,94 \pm 0,23) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 10. Variação da entalpia do processo :

acetato de etila (l) + n-hexano $\longrightarrow$

acetato de etila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,05897	0,6692	4,128
0,10781	1,223	8,644
0,11975	1,359	8,665
0,12669	1,438	10,12
0,13790	1,565	11,09

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = (6,86 \pm 0,16) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 11. Variação da entalpia do processo :

acetato de n-propila (l) + n-hexano $\rightarrow$

acetato de n-propila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,07376	0,7222	4,199
0,13039	1,277	7,190
0,13217	1,294	7,099
0,13925	1,363	7,713
0,16521	1,618	9,175

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = (5,63 \pm 0,04) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 12. Variação da entalpia do processo :

acetato de n-butila (l) + n-hexano $\rightarrow$

acetato de n-butila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,10098	0,8693	4,461
0,12601	1,085	5,620
0,15914	1,370	7,208
0,18714	1,611	8,259
0,19424	1,672	8,776

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = (5,20 \pm 0,03) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 13. Variação da entalpia do processo :

acetato de n-amila (l) + n-hexano $\rightarrow$

acetato de n-amila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,04847	0,3723	1,786
0,08671	0,6660	3,284
0,09363	0,7192	3,524
0,10923	0,8390	4,039

$$\Delta_{sol} H_m^{\circ} = (4,87 \pm 0,03) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 14. Variação da entalpia do processo :

n-propionato de etila (l) + n-hexano $\rightarrow$

n-propionato de etila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,10058	0,9848	4,418
0,12439	1,218	5,621
0,13590	1,331	6,178
0,14571	1,427	6,568
0,19886	1,947	9,087

$$\Delta_{sol} H_m^{\circ} = (4,62 \pm 0,03) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 15. Variação da entalpia do processo :

n-butirato de etila (l) + n-hexano $\longrightarrow$

n-butirato de etila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,07714	0,6641	3,877
0,08057	0,6936	4,034
0,10252	0,8826	4,853
0,13638	1,174	5,843
0,14470	1,246	6,443

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = (5,30 \pm 0,16) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 16. Variação da entalpia do processo :

n-hexanoato de etila (l) + n-hexano $\longrightarrow$

n-hexanoato de etila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,03890	0,2697	1,412
0,04495	0,3117	1,503
0,08530	0,5915	2,727
0,11235	0,7790	3,343
0,16046	1,113	4,963

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = (4,48 \pm 0,09) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 17. Variação da entalpia do processo :

acetato de etila (L) + n-heptano $\longrightarrow$

acetato de etila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,02973	0,3374	1,973
0,04823	0,5473	3,175
0,05033	0,5712	3,469
0,05115	0,5805	3,489
0,05755	0,6531	4,085
0,09060	1,028	6,408
0,13222	1,500	8,843

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = (6,02 \pm 0,07) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 18. Variação da entalpia do processo :

acetato de etila (L) + acetona $\longrightarrow$

acetato de etila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,08936	1,014	0,3891
0,10113	1,148	0,5086
0,13004	1,476	0,5946
0,14743	1,673	0,7384

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = (0,42 \pm 0,01) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 19. Variação da entalpia do processo :

acetato de etila (l) + etanol $\longrightarrow$

acetato de etila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,11732	1,331	4,991
0,15328	1,739	7,243
0,15978	1,813	7,778
0,18690	2,121	9,701
0,25382	2,880	13,12

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = (4,39 \pm 0,12) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 20. Variação da entalpia do processo :

acetato de etila (l) + tetracloreto de carbono $\longrightarrow$

acetato de etila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,16257	1,845	1,723
0,20492	2,325	2,147
0,22061	2,504	2,377
0,25110	2,850	2,732

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = (0,94 \pm 0,01) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 21. Variação da entalpia do processo :

acetato de etila (l) + dioxano $\longrightarrow$

acetato de etila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,10260	1,164	0,5556
0,12503	1,419	0,7481
0,19432	2,205	1,215
0,22629	2,568	1,688
0,30743	3,489	2,247

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = (0,61 \pm 0,03) \text{ kJmol}^{-1}$$

TABELA 22. Variação da entalpia do processo :

acetato de etila (l) + cicloexano $\longrightarrow$

acetato de etila (sol.)

$\frac{m}{g}$	$\frac{n \times 10^3}{mol}$	$\frac{Q_{obs}}{J}$
0,14176	1,609	12,97
0,14207	1,612	12,14
0,16273	1,847	14,75
0,20505	2,327	19,38
0,25557	2,900	23,17

$$\Delta_{sol} H_m^\circ = (8,03 \pm 0,11) \text{ kJmol}^{-1}$$

APÊNDICE B

Cálculos Auxiliares

Neste apêndice estarão colocadas as fórmulas para os cálculos complementares necessários aos cálculos existentes na tese.

I - Estimativa de Raio

O raio de um líquido pode ser obtido através de sua compressibilidade isotérmica (β) e seu volume molar, além da temperatura de interesse. Desse modo :⁹⁵

$$\beta = \frac{V (1 - y)^4}{RT (1 + 2y)^2}$$

onde R é a constante universal dos gases e y é dado pela relação:

$$y = \frac{\pi d^3 N_a}{6 V}$$

onde N_a é o número de Avogadro, d é o diâmetro da molécula ($d = 2r$, r é o raio) e V o volume do líquido.

A aplicação direta da primeira fórmula não é possível, mas podemos rearranjá-la a fim de obtermos o valor de y e, então, o valor do raio. O rearranjo resulta nas equações abaixo, onde obtemos o valor de y :

$$\left[\frac{\beta RT}{V} \right]^{1/2} = A$$

$$y = A + 1 - \sqrt{A^2 + 3A}$$

e com o valor de y em mãos, calculamos o valor de r.

No nosso caso, foi estimado apenas um único valor de raio, o qual não foi possível obter na literatura. Este solvente foi o n-heptano. Para este solvente os dados necessários para o cálculo são: $\beta = 14,40 \times 10^{-10}$ Pa e $V = 147,48 \times 10^{-6}$ m³mol⁻¹, lembrando que a temperatura de trabalho foi de 298,15K. O valor obtido para o raio foi de $2,98 \times 10^{-10}$ m ou 2,98 Å.

II - Estimativa das Propriedades Críticas

Apesar de não serem esses valores os primeiros a serem utilizados na tese, eles serão primeiramente descritos pois serão necessários para os demais cálculos.

Utilizamos aqui o método de Lyndersén com modificação de Joback⁶⁰ para a estimativa da temperatura (T_c), pressão (p_c) e volume críticos (V_c). As fórmulas utilizadas são, para a sequência acima:

$$T_c = T_b \left[0,584 + 0,965 \sum(\Delta T) - (\sum(\Delta T))^2 \right]^{-1}$$

$$p_c = \left[0,113 + 0,0032 n_a - \sum(\Delta p) \right]^{-2}$$

$$V_c = 17,5 + \sum(\Delta V)$$

onde T_b é a temperatura de ebulição, em kelvin, e n_a é o número de átomos na molécula. Os valores de ΔT , Δp e ΔV para cada grupo da molécula do éster estão na tabela abaixo.

A estimativa foi necessária somente para um éster, o n-hexanoato de etila. Lembramos que as equações acima foram testadas para alguns ésteres com resultados no ponto crítico conhecidos e os resultados apresentaram um desvio de 2 a 3% dos tabelados.

Tabela 1. Atribuições aos grupos existentes nas moléculas de ésteres.

Grupo	ΔT	Δp	ΔV
$-\text{CH}_3$	0,0141	-0,0012	65
$-\text{CH}_2-$ (linear)	0,0189	0,00	56
$-\text{COO}-$ (éster)	0,0481	0,0005	82

Desse modo, para o n-hexanoato de etila, o qual tem a temperatura de ebulição igual a 439,15,⁷⁷ obtemos os seguintes valores:

temperatura crítica : 610,22 K

pressão crítica : 25,48 atm

volume crítico : 509,5 cm³mol⁻¹

III - Cálculo de Volume Molar

Necessita-se para esse cálculo os valores das temperaturas críticas e de ebulição, do volume crítico, da pressão crítica e da temperatura de trabalho. Eles estão relacionados da seguinte forma :⁶⁹

$$\frac{V_s}{V_c} = V_R^o [1 - \omega V_R^d]$$

onde

V_s = volume á temperatura desejada

V_c = volume crítico

$$V_R^o = 1 - 1,52816 (1 - Tr)^{1/3} + 1,43907 (1 - Tr)^{2/3} - 0,81446 (1 - Tr) + 0,190456 (1 - Tr)^{4/3}$$

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{T_b}{(T_c - T_b)} \log(p_c) - 1$$

$$V_R^d = \frac{[-0,296123 + 0,386914 T_R - 0,0427258 T_R^2 - 0,0489645 T_R^3]}{(T_R - 1,00001)}$$

$$T_R = \frac{T}{T_c}$$

Esses cálculos, apesar de complexos, dão valores bem próximos dos encontrados através da densidade, quando a mesma é conhecida. Utilizando a formulação acima, encontramos, para o acetato de etila a 298,15 K, um valor para o volume molar de 98,80 cm³mol⁻¹, enquanto que ao utilizarmos a densidade e a massa molar, encontramos um valor de 98,49 cm³mol⁻¹, o que representa um desvio de menos de 1%.

Desse modo, o valor do volume molar para o n-hexanoato de etila foi de, respectivamente, 154,15 cm³mol⁻¹. Os valores de temperatura de ebulição e do ponto crítico já foram citados nas tabelas 4.4, no capítulo 4, e 3, neste apêndice, respectivamente.

IV - Cálculo do Coeficiente de Expansão Térmica

Esse coeficiente pode ser estimado através de dois valores de densidade em duas temperaturas diferentes, em graus Celsius :⁷⁶

$$\alpha = \frac{\left(\frac{d_1}{d_2} \right) - 1}{(T_2 - T_1)}$$

Utilizamos essa fórmula para calcularmos os valores do coeficiente de expansão térmica para os seguintes ésteres: acetato de propila, acetato de n-amila, propionato de etila e n-hexanoato de etila. Os valores para o cálculo estão na tabela 2.

Tabela 2. Densidades à diferentes temperatura para os ésteres.

	Temperatura °C	densidade ⁷⁶ gcm ³	$\alpha \times 10^3$ K ⁻¹
acetato de propila	15	0,89377	1,216
	25	0,88303	
acetato de n-amila	20	0,87530	1,057
	25	0,87070	
propionato de etila	15	0,89574	1,267
	25	0,88450 ¹¹⁷	
n-hexanoato de etila	25	0,90482 ⁶⁹	1,302
	125	0,80056 ⁶⁹	

V - Cálculo da Compressibilidade Isotérmica.

A compressibilidade isotérmica (β) tem uma relação com a tensão superficial (σ), com o coeficiente de expansão térmica (α) e com o volume molar (V). Assim :¹¹³

$$\beta\sigma = 0,167 \times 10^{-8} \alpha T V^{1/3}$$

Desse modo, para obtermos a compressibilidade isotérmica precisamos desses dados. Este coeficiente foi calculado para os seguintes compostos : dioxano (diox), acetato de propila (acpr), acetato de butila (acbu), acetato de n-amila (acam), propionato de etila (pret) e n-hexanoato de etila (hxt), sempre à temperatura de 298,15 K. Os dados desses compostos, bem como o valor obtido da compressibilidade estão dispostos na tabela 3.

Tabela 3. Dados necessários para o cálculo da compressibilidade isotérmica e o valor da mesma obtida para alguns compostos.

Composto	Volume $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\alpha \times 10^3$ ^a K^{-1}	α ^b dinacm^{-2}	$\beta \times 10^{10}$ $\text{m}^2 \text{N}^{-1}$
diox	85,71	1,096	32,75	7,38
acpr	115,66	1,216	23,80	12,39
acbu	132,55	1,164 ^c	24,88	11,88
acam	149,52	1,057	25,21	11,08
pret	115,47	1,267	23,80	12,91
hxet	159,15	1,267	25,33	13,87

a) calculado, ver item anterior; b) Ref. 106 ; c) Ref. 94.

VI - Cálculo da Capacidade Calorífica a Pressão Constante.

O cálculo da capacidade calorífica leva em conta um comportamento ideal do composto no estado gasoso e baseia-se em dados espectroscópicos e de termodinâmica estatística, usando para isso as frequências de vibrações generalizadas para os modos de estiramento (ν) e deformação (δ) de cada ligação existente na molécula.¹¹¹

O cálculo utiliza uma equação generalizada em função da temperatura absoluta :

$$C_p(g) = a_i + b_i T + c_i T^2$$

onde as constantes a_i , b_i e c_i são determinadas com base na seguinte equação :

$$C_p = 4R + \frac{aR}{2} + \sum q_i C_{v_i} + \left[\frac{3n - 6 - a - \sum q_i}{\sum q_i} \right] \sum q_i C_{\delta_i}$$

sendo: R = constante universal dos gases (1,987 calmol⁻¹K⁻¹)

a = número de ligações carbono-carbono, ou similares, que tenham livre rotação

q_i = número de um dado tipo de ligação química

n = número total de átomos na molécula

C_{v_i} e C_{δ_i} = contribuições vibracionais generalizadas das funções de Einstein para os modos de estiramentos e deformações, respectivamente.

Na tabela 4 temos as contribuições vibracionais para cada tipo de ligação para o modo estiramento e na tabela 5 as contribuições para o modo deformação.

Tabela 4. Contribuições vibracionais para o modo estiramento para a obtenção dos parâmetros da equação $C_{v_i} = a_i + b_i T + c_i T^2$

ligação	a _i	b _i × 10 ³	c _i × 10 ⁶
C-C	-1,090	6,000	-3,441
C-H	0,229	-1,224	1,658
C-O	-1,173	6,132	-3,555
C=O	-0,324	0,724	1,308

Para exemplificarmos o modo de obtenção do valor de C_p através da equação genérica, utilizaremos o acetato de metila. Para este éster teremos os seguintes valores, resumidamente :

a = 2 ; n = 11 ; Σq_i = 9 ;

número de ligações : C-C = 1 ; C-H = 6 ; C-O = 2 ; C=O = 1

$$K = \left[\frac{3n - 6 - a - \sum q_i}{\sum q_i} \right] = 1,777 \quad ; \quad 4R + \frac{aR}{2} = 9,935$$

$$\sum q_i C_{vi} = -2,386 + 11,644 \times 10^{-3} T + 0,705 \times 10^{-6} T^2$$

$$K \sum q_i C_{Si} = -2,215 + 59,545 \times 10^{-3} T - 28,505 \times 10^{-6} T^2$$

Tabela 5. Contribuições vibracionais para o modo deformação para a obtenção dos parâmetros da equação $C_{Si} = a_i + b_i T + c_i T^2$

ligação	a_i	$b_i \times 10^3$	$c_i \times 10^6$
C-C	0,730	3,414	-2,577
C-H	-0,938	3,900	-1,342
C-O	1,651	1,630	-1,414
C=O	0,730	3,414	-2,577

Reunindo todos esses dados obtemos a equação geral, que quando substituindo a temperatura por 298,15K, obteremos o valor da capacidade calorífica:

$$C_p = 5,334 + 71,189 \times 10^{-3} T - 27,800 \times 10^{-6} T^2 = 24,09 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$C_p = 100,8 \text{ J mol}^{-1}$$

Do mesmo modo, obtemos os valores para os demais ésteres e para o dioxano. A tabela 6 mostra os valores obtidos.

Tabela 6. Valores de capacidade calorífica a pressão constante dos compostos utilizados.

Composto	C_p $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
acetato de metila	100,78
acetato de propila	136,30
acetato de n-butila	154,17
acetato de n-amila	172,06
propionato de etila	136,30
n-butirato de etila	154,17
n-hexanoato de etila	189,97
dioxano	119,32

VII - Cálculo da Entalpia de Vaporização

Foi necessário estimarmos esta entalpia para o acetato de n-amila. A estimativa é feita através dos dados de temperatura crítica e de ebulição e da pressão crítica do composto.

Inicialmente é necessário o cálculo da entalpia de vaporização na temperatura de ebulição, que é dado por :^{69,111}

$$\Delta_{\text{vap}} H(\text{eb}) = R T_c T_{br} \frac{0,4343 \ln(p_c) - 0,69431 + 0,89584 T_{br}}{0,37691 - 0,37306 T_{br} + 0,15075 p_c^{-1} T_c^{-1}}$$

onde T_{br} é a temperatura de ebulição reduzida. Lembramos que os valores necessário estão listados na tabela 4.4. O valor obtido para a entalpia de vaporização na temperatura de ebulição é de $38,93 \text{ kJmol}^{-1}$.

Com a obtenção desse dado, podemos então calcular um fator n , que será utilizado para o cálculo da entalpia de vaporização a $298,15\text{K}$ e que é função de cada composto.

$$n = \left[0,00264 \frac{\Delta_{\text{vap}} H(\text{eb})}{RT_b} + 0,8794 \right]^{10}$$

O valor obtido foi de $0,3834$. Agora podemos calcular, finalmente, a entalpia de vaporização a $298,15 \text{ K}$, utilizando a fórmula :

$$\Delta_{\text{vap}} H = \Delta_{\text{vap}} H(\text{eb}) \left[\frac{1 - \frac{298,15}{T_c}}{1 - T_{br}} \right]^n$$

Desta forma, podemos obter a entalpia de vaporização necessária na tese, que foi de $47,37 \text{ kJmol}^{-1}$.