

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Termodinâmica da interação do
cloreto de zinco com N,N-di-
metilacetamida em 1,2-dicloroetano

Geraldo Leite Rolim

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

Campinas (SP) - 1987

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais,
aos meus irmãos,
à tia Dourinha ("in memoriam").

"Não existe nenhum
caminho lógico
para a descoberta
das leis elementares
do Universo
-o único caminho
é o da intuição."

(EINSTEIN)

AGRADECIMENTOS

Quero inicialmente agradecer sinceramente ao orientador e amigo Prof.Dr. Aécio Pereira Chagas, pela maneira dedicada e compreensiva com que acompanhou o trabalho desta tese, dosando liberdade e encorajamento desde a minha chegada à UNICAMP.

À direção do Instituto de Química da UNICAMP, pelo apoio concedido.

Ao CNPq, à CAPES pelas bolsas de estudos concedidas, e à FAPESP pelo auxílio concedido ao laboratório.

Aos professores José de Alencar Simoni e Pedro Luiz O. Volpe pelas sugestões e ajuda.

Aos professores e amigos Natarajan Subnamanian, Clóvis Peppe, Newton C. Viana, Mário C.U. Araujo, Antonio B. Carvalho e à professora Shilaja Subnamanian da UFPB, pelo apoio e incentivo.

Aos amigos de "república": Rogério Custodio, J. Bosco L., J.B. Valim, Lucho, Edésio F.C., Eloi A., Tony, e aos companheiros de laboratório: Gunther, Bety, Edgardo, Vânia, L.Carlos, Elza, Severino e Margarida pela amizade.

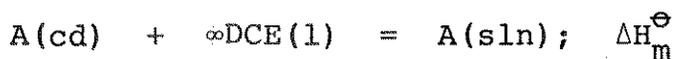
Às Sras. Neuza Maria C. de Moraes, Claudete B. Amâncio e a Srta. Clotilde M. Roberto pela ajuda técnica e amizade.

À Valda Gostautas Carvalho pela datilografia.

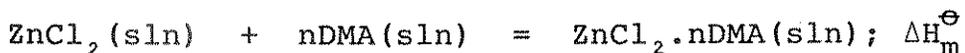
A todos os amigos que fiz durante o período de pós-graduação (funcionários, alunos e professores) que, direta ou indiretamente, colaboraram na realização destes trabalho.

RESUMO

As "entalpias médias de dissociação da ligação metal-oxigênio", $\bar{D}(MO)$, nos adutos do tipo $MX_2 \cdot nL$ ($M=Zn, Cd, Hg$; $X=Cl, Br, I$; $n=1, 2$ ou 3 ; L =ligante com grupo CO ou PO) foram determinadas por meio da relação extra-termodinâmica $\Delta_{sub}^H(aduto) = \Delta_{Cd}^g H(L)$. Com o intuito de reavaliar os dados assim obtidos, foi feita a determinação experimental, por técnicas calorimétricas, das variações de entalpia, ΔH_m^\ominus (298 K, 1 bar), dos processos:



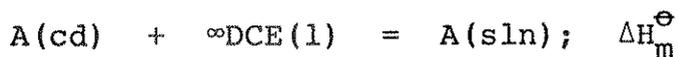
sendo $A=ZnCl_2(s)$, $DMA(l)$ e $ZnCl_2 \cdot 2DMA(s)$; $DCE=1,2$ -dicloroetano; $DMA=N,N$ -dimetilacetamida; ∞ =grande quantidade de solvente em relação ao soluto. Determinou-se também a solubilidade do $ZnCl_2(s)$ em DCE na mesma temperatura (por equilíbrio, extração e titulação). Verificou-se a consistência termodinâmica dos dados. Calculou-se ΔH_m^\ominus para as reações:



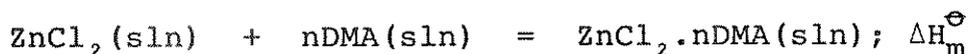
em solução de DCE , obtendo-se os valores de $-(26,3 \pm 1,0)$ e $(11,7 \pm 6,8)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente para $n=2$ e $n=1$. Com estes dados, com dados da literatura, com cálculos da "entalpia de formação de uma cavidade do solvente" e com outra relação extra-termodinâmica $\Delta_{int}^H(aduto) = \Delta_{int}^H(L)$ (int=interação soluto-solvente), obteve-se: $\Delta_{sub}^H(ZnCl_2 \cdot 2DMA, s) = (40 \pm 7)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\bar{D}(ZnO, ZnCl_2 \cdot 2DMA) = (142 \pm 4)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\bar{D}(ZnO, ZnCl_2 \cdot DMA) = (191 \pm 10)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Estes resultados são comparáveis com os anteriormente obtidos de $45,6$; (139 ± 8) e (201 ± 7) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente, baseando na relação extra-termodinâmica inicialmente mencionada.

ABSTRACTS

The "mean metal-oxygen bond dissociation enthalpy" $\bar{D}(\text{MO})$ in $\text{MX}_2 \cdot n\text{L}$ adducts ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n=1, 2$ or 3 ; $\text{L}=\text{organic base with CO or PO group}$) were determined by means of the extra-thermodynamic relationship, $\Delta_{\text{sub}}^{\ominus} \text{H}(\text{adduct}) = \Delta_{\text{Cd}}^{\text{g}} \text{H}(\text{L})$. In order to re-evaluate the data obtained, it was carried out experimental determinations, by calorimetric techniques, the enthalpies changes, ΔH_m^{\ominus} (298 K, 1 bar) in the process:



Where $\text{A}=\text{ZnCl}_2(\text{s}), \text{DMA}(\text{l}),$ and $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}(\text{s})$; $\text{DCE}=\text{1,2-dicloroethane}$; $\text{DMA}=\text{N,N-dimethylacetamide}$; ∞ =large amount of the solvent relative to the solute. Also the $\text{ZnCl}_2(\text{s})$ solubility in DCE at the same temperature (by equilibrium, extration, titration) was determined. Data were thermodynamically consistent. ΔH_m^{\ominus} was calculated for the reactions:



in DCE solution and the values $-(26.3 \pm 10)$ and $(11.7 \pm 6.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ were obtained for $n=2$ and $n=1$, respectively. With these data, and those from literature, as well as, "enthalpy of formation of a cavity in the solvet", the another extra-thermodynamic relationship $\Delta_{\text{int}}^{\ominus} \text{H}(\text{adduct}) = \Delta_{\text{int}}^{\ominus} \text{H}(\text{L})$ ($\text{int}=\text{interaction solute-solvent}$), it was calculated: $\Delta_{\text{sub}}^{\ominus} \text{H}(\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}, \text{s}) = (40 \pm 7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\bar{D}(\text{ZnO}, \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}) = (142 \pm 4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $\bar{D}(\text{ZnO}, \text{ZnCl}_2 \cdot \text{DMA}) = (191 \pm 10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The above results are comparable to those obtained 45,6, (139 ± 8) and $(201 \pm 7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively, which were based on the extra-thermodynamic relationship already mentioned.

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Na redação deste texto, procurou-se seguir, naquilo que foi possível, as notações recomendadas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC)^{1,2}. Com o intuito de facilitar a escrita e a leitura deste trabalho, foram feitas algumas simplificações. Por esta razão preferiu-se também a notação $MX_2.nL$ ($M=Zn$, $X=Cl$, $L=DMA$ ou DMF e $n=1$ ou 2) para os adutos.

$\Delta_x X_m^\ominus = \Delta_x X$ = variação de X ($X=H$, S ou G ; H = entalpia, S = entropia e G = energia de Gibbs). Sendo o processo $x=d$, l , a , b , g ou n (d =dissolução, l =reticular, a , b , g e r = reação ácido-base em solução para aduto 1:2, em solução para aduto 1:1, em fase gasosa e em fase condensada, respectivamente). A simplificação para " $\Delta_x X$ " foi devido ao fato de que todas as funções " X " são padrões e molares. Sendo que em alguns casos foi utilizada a notação \ominus (função padrão), a fim de facilitar um melhor entendimento.

$\Delta_{sub}^H = \Delta_S^g H$ = variação de entalpia na sublimação

$\Delta_{vap}^H = \Delta_l^g H$ = variação de entalpia na vaporização

$\Delta_{cd}^g H$ = variação de entalpia na transição de uma fase condensada (s ou l) para a fase gasosa.

$\bar{D}(ZnO)$ = variação de entalpia de dissociação da ligação zinco-oxigênio.

Δ_{cav}^H = variação de entalpia na formação da cavidade

Δ_{int}^H	= variação de entalpia na interação soluto-solvente.
μ	= potencial químico
s	= sólido
l	= líquido
g	= gasoso
cd	= fase condensada
aq	= aquosa
sln	= solução
∞	= grande quantidade de solvente em relação à do soluto (ver secção 5.1).
sat	= saturada
K	= constante de equilíbrio
ad 2	= aduto $ZnCl_2 \cdot 2DMA$ (estequiometria 1:2)
ad 1	= aduto $ZnCl_2 \cdot DMA$ (estequiometria 1:1)
m	= massa
S	= solubilidade
[Y]	= concentração da espécie Y no equilíbrio
n	= quantidade de substância
Q	= variação de entalpia observada no processo
V	= volume
T.E.	= temperatura de ebulição
THAM	= Tris(hidroximetil)aminometano
DCE	= 1,2-dicloroetano
DMA	= N,N-dimetilacetamida
DMF	= N,N-dimetilformamida

ÍNDICE

	pág.
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	1
1.2. Adutos	1
1.3. Termoquímica dos adutos	3
PARTE EXPERIMENTAL	
2. PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS	9
2.1. Preparação do cloreto de zinco	9
2.2. Purificação de 1,2-dicloroetano (DCE)	10
2.3. Purificação de éter etílico	10
2.4. Purificação da N,N-dimetilacetamida (DMA)	11
2.5. Preparação do aduto $ZnCl_2 \cdot 2DMA$	11
3. CALORIMETRIA EM SOLUÇÃO	13
4. CALIBRAÇÃO DO CALORÍMETRO E MÉTODO DE MEDIDA	17
5. RESULTADOS OBTIDOS	22
5.1. Introdução	22
5.2. Solubilidade do cloreto de zinco em DCE	23
5.3. Entalpia de dissolução do cloreto de zinco em DCE .	24
5.4. Entalpia de dissolução da DMA em DCE	30
5.5. Entalpia de dissolução do $ZnCl_2 \cdot 2DMA$ em DCE	31

	pág.
5.6. Entalpia de reação ácido-base em solução	32
5.7. Interação do $ZnCl_2$ e da DMA em solução de DCE	36
5.8. Tabelas dos dados obtidos neste trabalho e dos dados utilizados da literatura	46
6. TESTE DE CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA	48
6.1. Introdução	48
6.2. Cálculo da "entalpia ácido-base em solução"	48
7. INTERAÇÃO SOLUTO-SOLVENTE E ALGUMAS CONSEQUÊNCIAS ...	51
7.1. Introdução	51
7.2. Descrição sobre o cálculo do termo de cavidade ($\Delta_{cav}H$) e do termo de interação soluto-solvente ($\Delta_{int}H$)	52
7.3. Justificativa das aproximações	56
8. A REAÇÃO ÁCIDO-BASE EM FASE GASOSA	59
9. DISCUSSÃO FINAL E CONCLUSÕES	63
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1. INTRODUÇÃO

Dando continuidade à pesquisa envolvendo a Química de Adutos pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, este trabalho apresenta alguns resultados e discussões relativos ao estudo da interação do cloreto de zinco com N,N-dimetilacetamida (DMA) em solução de 1,2-dicloroetano (DCE).

1.1 - Objetivos

O objetivo inicial desta tese era estudar as interações entre o cloreto de zinco e a DMA num solvente pouco solvatante, no caso o DCE e, com os dados obtidos, procurar trazer mais argumentos em favor (ou contrário) à hipótese $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}(\text{aduto}) = \Delta_{\text{vap}}^{\text{H}}(\text{ligante})$.⁸ Entretanto, como se verá no decorrer do texto, tal objetivo não pôde ser alcançado plenamente devido a dificuldades surgidas: inércia da dissolução do cloreto de zinco no DCE e um comportamento não esperado deste mesmo solvente. Os resultados que obtivemos, apesar de não terem o rigor desejável, contribuem para o objetivo proposto, pelo menos de forma qualitativa.

1.2 - Adutos

Dentro da grande variedade de compostos de coordenação existentes, destaca-se os chamados "adutos" ou "compostos de adição"³ que são compostos de coordenação ou complexos em que as

partes formadoras são espécies neutras (moléculas), ou seja



sendo A uma espécie neutra capaz de aceitar um par eletrônico (ácido de Lewis), e B uma espécie neutra capaz de doar um par eletrônico (base de Lewis); no caso o par eletrônico é indicado por dois pontos (:). As três espécies podem estar no estado sólido, líquido, gasoso ou em solução. Normalmente no caso em que A e/ou B não são espécies neutras, o complexo formado não é chamado "aduto".

Lindqvist⁴ ao definir a interação doador-aceitador na formação de um aduto, mencionou ocorrer um aumento de coordenação e um ganho de energia associada, evidenciado assim dois aspectos neste tipo de interação: o aspecto estrutural e o aspecto energético. Com relação ao aspecto estrutural dos adutos, Rheinboldt⁵ mencionou que a grande maioria dos adutos são compostos 1:1 ou 1:2. A investigação do ponto de vista energético enfoca estudos de equilíbrios em solução, estudos termoquímicos (para o qual está voltado este trabalho), etc..

As interações doador-aceitador (interações ácido-base de Lewis) nos adutos cobrem uma ampla faixa de valores de energia (uma vez que nestes compostos elas estão como que "congeladas"), desde "interações muito fracas" do tipo Van der Waals, como as interações entre as moléculas de um gás ou num líquido (puro ou mistura) e "interações fortes", como numa ligação covalente envolvendo centenas de kJ.mol^{-1} ⁶. Além disso os adutos são tidos como

compostos modelos para o estudo de interações do tipo: soluto-solvente, solvente-solvente, enzima-substrato, etc.. Daí a importância do estudo da energética dos mesmos.

1.3 - Terموquímica dos adutos

De acordo com Lindqvist⁴ (conforme visto na seção 1.2) na formação da ligação doador-aceitador há "aumento na coordenação e um ganho de energia". Estes dois aspectos (estrutural e energético) têm sido utilizados para caracterizar esta interação.

Como medida da "força de ligação" ("bond strenght"), tem-se utilizado várias grandezas termodinâmicas associadas a várias reações químicas de formação (ou de dissociação) da ligação doador-aceitador, porém isto tem sido feito de maneira não muito clara. Por isso serão dadas algumas definições que parecem ser consenso em vários grupos de Terموquímica⁷. Considere-se uma espécie hipotética AB_2 (g) e, da figura (1.3.1), tem-se as definições:

$E(AB)$ = entalpia da ligação AB,

$D_1(AB)$ = entalpia de dissociação da ligação AB em AB_2 ,

$D_2(AB)$ = entalpia de dissociação da ligação AB em AB,

$ER(AB)$ = entalpia de reorganização de AB

$\Delta_{\text{atom}}^H(AB_2)$ = entalpia de atomização de AB_2 ,

e também as expressões:

$$D_1(AB) = E(AB) + ER(AB)$$

$$\Delta_{\text{atom}}^H(AB_2) = \Sigma E(AB) = 2 \bar{D}(AB)$$

$$\bar{D}(AB) = (1/2) [D_1(AB) + D_2(AB)]$$

sendo $\bar{D}(AB)$ = entalpia média de dissociação da ligação AB.

Aqui cabem alguns comentários⁸:

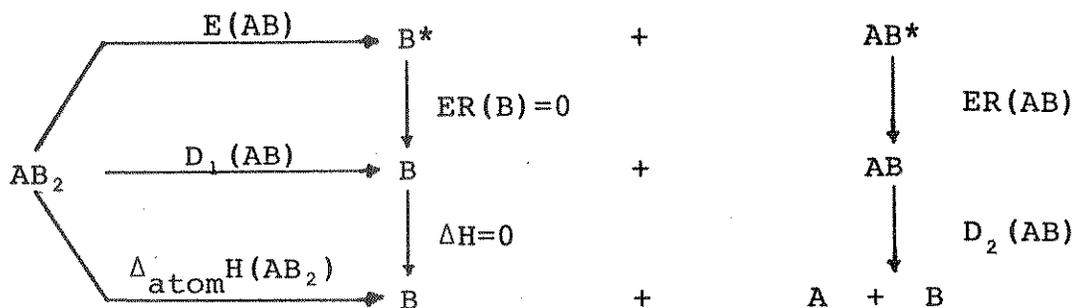
- a) Muitas vezes menciona-se incorretamente "energia" em lugar de "entalpia", porém a diferença de ambas as funções nesse processo é $RT = 2,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$, o que na maioria dos casos é desprezível (isto justifica a confusão).
- b) As entalpias de reorganização de átomos são nulas, uma vez que neste processo não há um rearranjo de ângulos e distâncias interatômicas. As entalpias de reorganização de fragmentos poliatômicos devem ser negativas ($ER < 0$), pois se assim não fosse não haveria reorganização, uma vez que nestes processos a variação de entropia é praticamente nula (B^* e AB^* são os fragmentos com distâncias e ângulos de AB_2).
- c) A "entalpia de atomização" ($\Delta_{\text{atom}}H$) é a diferença de entalpia molar entre a espécie em questão no estado gasoso ideal a 1 bar e 298 K e os elementos que formam a espécie no estado gasoso monoatômico ideal, nas mesmas condições.

A "entalpia de formação" ($\Delta_f H$) é uma grandeza característica da espécie e está relacionada pela expressão:

$$\Delta_{\text{atom}}H = -\Delta_f H + \sum \Delta_{\text{atom}}H (\text{elementos})$$

em que $\Delta_{\text{atom}}H$ (elementos) é a "entalpia de atomização do elemento", ou seja, a diferença entre a entalpia molar do elemento na sua forma alotrópica mais estável a 1 bar e 298,15 K e a entalpia do mesmo elemento no estado gasoso monoatômico ideal nas mesmas

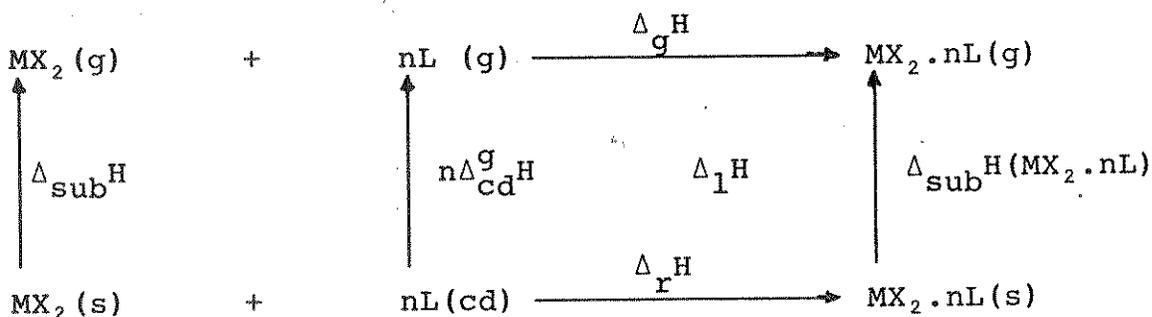
condições.



(Todas as espécies estão no estado gasoso ideal a 1 bar e 298,15 K).

Figura (1.3.1) - Termoquímica da espécie AB_2 .

A Termoquímica dos adutos de fórmula geral $\text{MX}_2 \cdot n\text{L}(\text{s})$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 1, 2, 3$; $\text{L} =$ base orgânica) está representada na figura (1.3.2) através do ciclo, no qual está definida as variações de entalpia indicadas.



(Todas as espécies estão a 1 bar e 298,15 K).

Figura (1.3.2) - Termoquímica do aduto $\text{MX}_2 \cdot n\text{L}(\text{s})$.

Sendo:

$\Delta_r H$ = "entalpia da reação ácido-base", sempre negativa (exotérmica) para que o aduto seja termodinamicamente estável ($\Delta_r G < 0$), pois aqui espera-se $\Delta_r S < 0$.

$\Delta_1 H$ = "entalpia reticular do aduto", definida desta forma é sempre positiva (endotérmica).

$$\Delta_1 H = -\Delta_g H + \Delta_{\text{sub}} H(\text{MX}_2 \cdot n\text{L}).$$

$\Delta_g H$ = "entalpia de reação ácido-base em fase gasosa". Se Y for o átomo doador do ligante, tem-se

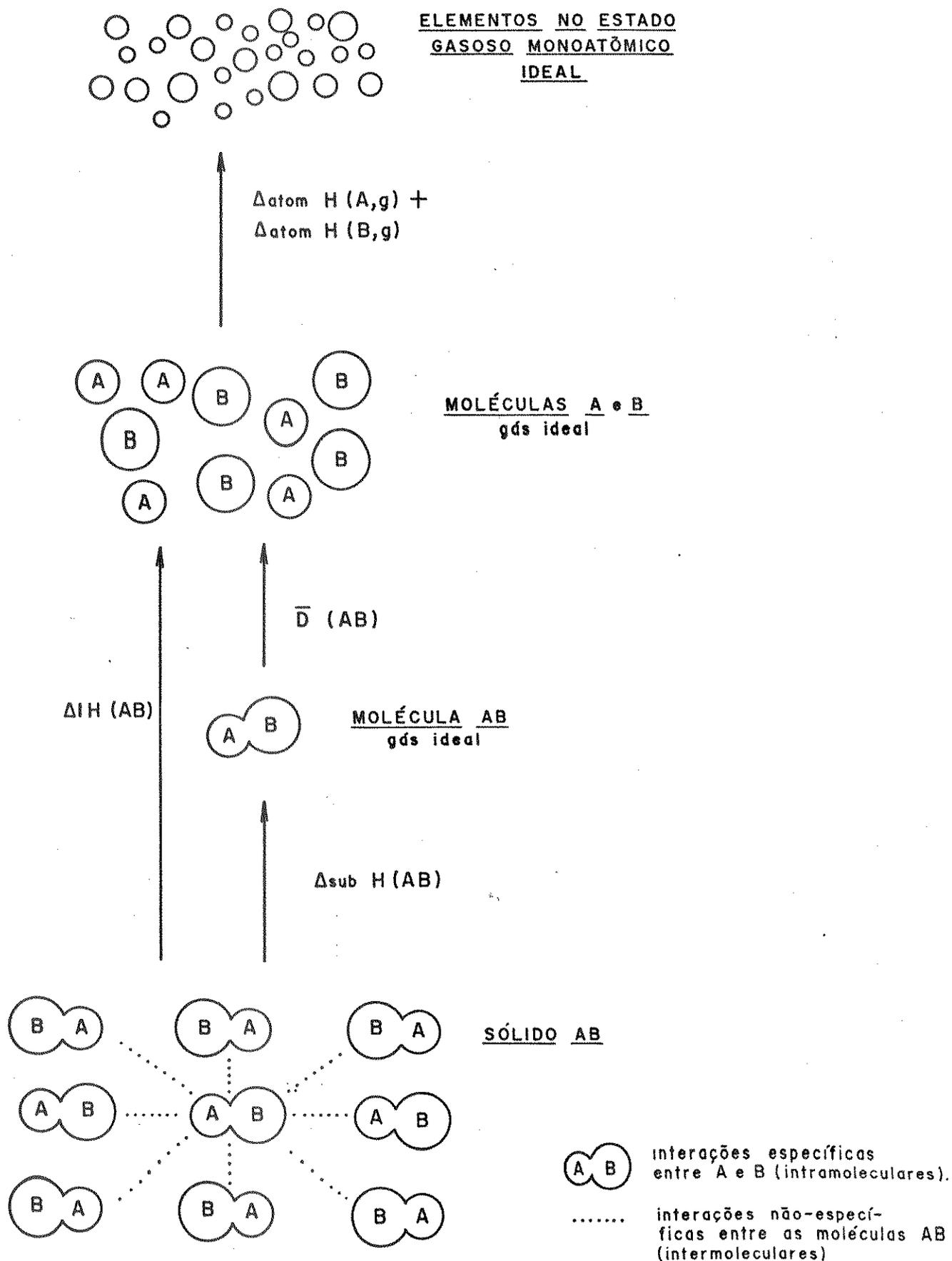
$$\Delta_g H = -n\bar{D}(\text{MY}).$$

Estas mesmas grandezas estão representadas de forma esquemática na figura (1.3.3), dando-se um destaque visual ao sentido molecular das mesmas. Considerando-se inicialmente um aduto sólido formado por moléculas AB, entende-se por "interação específica" entre A e B a interação doador-aceitador e por "interação não-específica" as interações entre as moléculas do aduto no retículo cristalino (as interações genericamente chamadas de Van der Waals).

Como primeiro passo tem-se um processo de sublimação em que AB(s) passa a gás ideal (a variação de entalpia é $\Delta_{\text{sub}} H(\text{AB})$). A seguir tem-se a dissociação da ligação doador-aceitador ($\bar{D}(\text{AB})$), formando moléculas de A e moléculas de B, sempre gás ideal. Quando estes dois processos ocorrem concomitantemente a variação de entalpia que ocorre é $\Delta_1 H(\text{AB}) = \Delta_{\text{sub}} H(\text{AB}) + \bar{D}(\text{AB})$. As moléculas A e B podem também sofrer dissociação em seus átomos ou atomização

($\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{A})$ e $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{B})$), no esquema da figura (1.3.3) representadas por círculos vazios. Estes processos e as respectivas variações de entalpia assim representadas resumem uma parte destacada da Termoquímica dos adutos.

Normalmente a comparação de estabilidade das diferentes espécies químicas se faz através da grandeza ΔG , porém nem sempre é possível seu cálculo ou sua determinação. Mortimer⁹ e Drago e Matwiyoff¹⁰ discutem as vantagens de se usar a variação de entalpia (ΔH), num processo $A + B = AB$ (à temperatura e pressão constantes), como medida da "força da ligação" entre A e B, ao invés de se usar a variação de energia livre (ΔG). Na medida de ΔH os "métodos termoquímicos" (métodos da 1ª lei¹¹) têm as vantagens de serem mais exatos e mais precisos.



(Todas as espécies estão a 1 bar e 298 K)

Figura(1.3.3)- Termoquímica do aduto AB(s)

PARTE EXPERIMENTAL

2. PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS

Neste capítulo, faz-se uma descrição do método de preparação do cloreto de zinco anidro, do aduto $ZnCl_2 \cdot 2DMA$ e a purificação dos solventes 1,2-dicloroetano, éter etílico e do ligante N,N-dimetilacetamida.

2.1 - Preparação do cloreto de zinco

O cloreto de zinco anidro foi preparado a partir da reação de zinco metálico com cloreto de hidrogênio gasoso em éter etílico (anidro) de acordo com Hamilton e Butler¹². Tomou-se a precaução de filtrar a solução etérea de cloreto de zinco antes do término da reação, eliminando o excesso de zinco colocado previamente. Em seguida o filtrado foi evaporado em linha de vácuo, inicialmente à temperatura ambiente e depois a $160^{\circ}C$. O sólido obtido foi triturado e mantido em atmosfera de nitrogênio seco num dessecador, sendo um pó branco bastante sensível à umidade do ar.

A caracterização do zinco (titulação com solução de EDTA e negro de eriocromo T como indicador) e do cloreto (titulação potenciométrica com nitrato de prata¹³) apresentando os resultados da tabela (2.1.1).

Tabela (2.1.1) - Resultados da análise química de zinco e de cloreto no $ZnCl_2$

Massa da amostra de $ZnCl_2$ /mg	% de zinco observada	% de cloreto observada
14,18	48,35	-
21,69	48,36	-
25,92	48,34	-
8,88	-	52,11
14,44	-	51,91
20,34	-	52,02
	calculada	calculada
	47,97	52,03

2.2 - Purificação de 1,2-dicloroetano (DCE)

Foi destilado (destilação simples), lavado com solução aquosa de hidróxido de potássio, em seguida seco com $CaCl_2$ por uma noite e depois com P_2O_5 ¹⁴ também por uma noite. Redestilado apresentou uma T.E. = 83,5°C. (T.E. da literatura = 83,47°C¹⁵).

2.3 - Purificação de éter etílico

O éter etílico (Merck) foi seco com cloreto de cálcio por uma noite, em seguida com fitas de sódio metálico, também por

uma noite, e então destilado. T.E. = $34,5^{\circ}\text{C}$. (T.E. da literatura = $34,51^{\circ}\text{C}^{15}$).

2.4 - Purificação da N,N-dimetilacetamida (DMA)

A DMA (Merck) foi tratada de acordo com Schmulbach e Drago¹⁶, com modificações. Durante uma noite a DMA foi agitada com CaO, recentemente calcinado a 900°C . Em seguida destilada à pressão reduzida. Recolheu-se a fração intermediária de T.E. = 30°C à pressão de aproximadamente 2 a 3 mmHg (literatura¹⁵ T.E. (758mmHg) = 165°C ; calculado para $\Delta_{\text{vap}}H = 45,61 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ¹⁷ T.E. (2mmHg) = $24,2^{\circ}\text{C}$ e T.E. (3mmHg) = $30,8^{\circ}\text{C}$).

2.5 - Preparação do aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$

Foi preparado a partir do cloreto de zinco anidro e da N,N-dimetilacetamida. Adicionou-se aproximadamente 2,5 g do sal em éter etílico anidro, e a solução resultante foi colocada em banho de gelo sob agitação. Em seguida adicionou-se excesso de ligante, conforme proposto por Bull, Madan e Willis¹⁸ e observou-se assim a formação de um precipitado branco. Evaporou-se o sobrenadante em linha de vácuo, e o sólido obtido foi seco também a vácuo durante aproximadamente 18 horas à temperatura ambiente. Depois triturou-se o produto final que foi mantido em atmosfera de nitrogênio anidro num dessecador.

A análise química do zinco (titulação com EDTA e negro de

eriocromo^T(¹³) no aduto apresentou os resultados da tabela (2.5.1), caracterizando assim a formação do composto.

Tabela (2.5.1) - Resultados da análise química de zinco no aduto

Massa da amostra de aduto/mg	% de zinco observada
25,00	20,90
27,43	20,91
30,01	20,92
47,90	21,18
	calculada
	21,06

O espectro infravermelho do aduto $ZnCl_2 \cdot 2DMA$ foi obtido no espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 1430, utilizando-se cela com janelas de NaCl e uma suspensão do aduto em óleo mineral (Nujol), o qual mostrou-se idêntico ao já obtido anteriormente neste laboratório¹⁹ e ao da literatura¹⁸.

3. CALORIMETRIA EM SOLUÇÃO

A calorimetria clássica de reação em solução (quebra de ampola com um reagente no interior do solvente) tem sido bastante utilizada no estudo de complexos metálicos.

Nesta técnica calorimétrica os reagentes são misturados à pressão constante no interior do vaso calorimétrico e, como decorrência da reação e dos processos de misturas observa-se uma variação de entalpia (Q), que é função da extensão da reação, ou melhor, da quantidade de produto formado. Então, numa reação genérica



tem-se que $Q = n_C \Delta H$, sendo n_C a quantidade de C formada, e ΔH a variação de entalpia devido à reação. Assim a determinação de Q e n_C permite o cálculo de ΔH .

Todos dados termoquímicos obtidos neste trabalho foram determinados através desta técnica. Foi utilizado um calorímetro isoperibólico, o Sistema Calorimétrico de Precisão LKB 8700²⁰, o qual está detalhadamente descrito em outras teses produzidas neste laboratório^{19, 21, 22}. Vamos apenas apresentar uma descrição parcial e resumida. A figura (3.1) mostra o calorímetro isoperibólico. Este é basicamente constituído de um vaso calorimétrico, um agitador de ouro, uma ampola de vidro com a amostra, uma ponta de safira, um termistor, uma resistência de calibração, o líquido

(solvente calorimétrico), recipiente metálico e o termostato de água.

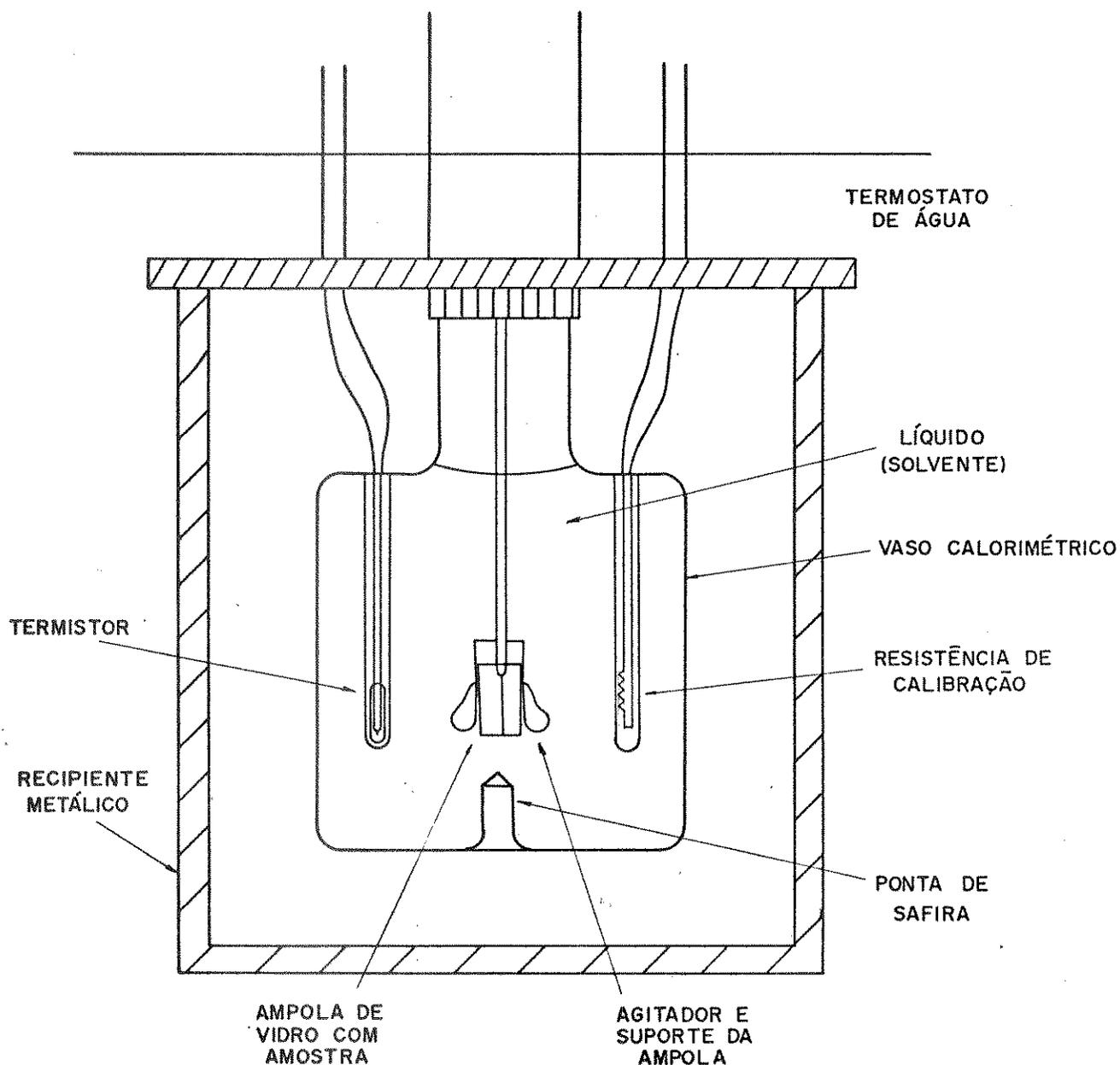


Figura (3.1) - Calorímetro isoperibólico. Sistema LKB-8700 para soluções.

A seguir será feita uma descrição de alguns desses elementos citados:

- a) O agitador de ouro, cujas hélices formam um encaixe onde se coloca uma ampola de vidro apropriado, com uma das substâncias reagentes.
- b) A ponta de safira, soldada ao fundo do vaso, com a qual se realiza a quebra da ampola, ao se pressionar o agitador para baixo.
- c) O termistor, de $\sim 2200\Omega$ (com coeficiente de temperatura $-80\Omega K^{-1}$ a 298 K) está ligado a um dos braços da ponte de Wheatstone (que chega a detectar uma variação de temperatura da ordem de $5 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}$), cujo detector de zero é um registrador potenciométrico (Goenz Electro, modelo Senvogam S 13), cuja impedância de entrada é $\sim 10^5\Omega$.
- d) A resistência de calibração (um resistor de 50Ω) está ligada a uma fonte de corrente muito estável, cuja potência de saída é regulável entre 20 e 500 mW, sendo controlada por um cronômetro eletrônico.

A montagem de um experimento calorimétrico "quebra de ampola no interior do solvente" típico, pode ser descrita da seguinte maneira: inicialmente conecta-se ao agitador (nas hélices) a ampola de vidro com a amostra. Depois é preso à tampa do recipiente metálico o vaso calorimétrico contendo em seu interior o líquido (solvente calorimétrico). Introdz-se o conjunto no interior do termostato de água. Finalmente quando o sistema está em equilíbrio térmico, através do dispositivo acoplado ao agitador, a ampola é pressionada contra a extremidade da ponta de safira, que-

brando-se e iniciando assim o processo em estudo. O monitoramento da temperatura é feita todo tempo pelo sistema termistor-ponte-registrador.

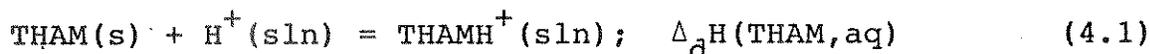
A variação de entalpia observada no processo em estudo Q é determinada fazendo-se passar uma corrente elétrica conhecida no resistor de calibração. O deslocamento da pena do registrador é proporcional à variação de entalpia produzida pelo efeito Joule no resistor. Assim a escala do registrador fica calibrada em unidades de energia, podendo-se então calcular Q . A linearidade do sistema é garantida pela constância da capacidade calorífica do mesmo^{23, 24}.

4. CALIBRAÇÃO DO CALORÍMETRO E MÉTODO DE MEDIDA

Para verificar-se a exatidão e reprodutibilidade do calorímetro fez-se a determinação da "entalpia de dissolução" do tris-(hidroximetil)aminometano (THAM) (substância que satisfaz algumas experiências dos materiais usados em calibração^{2,5}) em solução aquosa de HCl 0,1155 M.

O THAM (ALDRICH), cuja pureza indicada era 99,9% em massa, foi primeiro triturado e em seguida sublimado a vácuo, e mais uma vez triturado. Toda manipulação e armazenagem do THAM foi efetuada em atmosfera de nitrogênio seco.

O processo da dissolução do THAM em solução aquosa de HCl pode ser representado pela seguinte equação:



Os dados obtidos nestes experimentos estão na tabela (4.1). Para cada experimento utilizou-se sempre 100 cm³ de solução de HCl 0,1155 M a 298 K.

Tabela (4.1) - Entalpia de dissolução do THAM em HCl(aq)

m(THAM) /mg	n.10 ⁵ (THAM) /mol	-Q/J
21,95	18,09	5,36
37,02	30,50	8,98
41,71	34,37	10,15
60,42	49,79	14,96
$\Delta_{\text{d}}\text{H}(\text{THAM}, \text{aq}) = -(29,78 \pm 0,16) \text{ kJ/mol}$		

O cálculo de $\Delta_d H(\text{THAM}, \text{aq})$ bem como a estimativa do seu desvio padrão, foi feita através do método dos mínimos quadrados de acordo com Squires²⁶, para ajuste dos pontos experimentais a uma reta que passa pela origem ($y=ax$), sendo y ="entalpia observada", x =quantidade de substância e a estimativa do desvio padrão de a (δ_a) foi dada pela expressão:

$$\delta_a = \{ [y_i - (\sum x_i y_i / \sum x_i^2) x_i]^2 / \sum x_i^2 (N-1) \}^{1/2} \quad (4.2)$$

sendo N = número de pares x_i e y_i .

Como pode ser notado pelo valor de $\Delta_d H(\text{THAM}, \text{aq})$ e seu desvio padrão, houve uma razoável reprodutibilidade, sendo o desvio padrão menor que 0,6%.

A tabela (4.2) apresenta os valores encontrados na literatura, para a dissolução do THAM em 100 cm³ de solução aquosa de ácido clorídrico 0,1M a 298 K.

Tabela (4.2) - Entalpia de dissolução do THAM em HCl(aq) a 298 K

Autor	$-\Delta_d H(\text{THAM}, \text{aq}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Referência
Cunnutt	29,773 ± 0,017	27
Gunn	29,736 ± 0,002	28
Hill, Ojelund e Wadsö	29,744 ± 0,003	29
Irving e Wadsö	29,727 ± 0,017	30
Ojelund e Wadsö	29,757 ± 0,008	31
Sunnen e Wadsö	29,752 ± 0,004	32
Vandenzee e King	29,748 ± 0,017	33
Simoni (neste laboratório)	29,69 ± 0,23	19
Resultado obtido	29,78 ± 0,16	

O valor recomendado pela IUPAC é o de Gunn²⁸, e pode-se perceber que o valor que obtivemos é concordante com esse dentro do erro experimental. Comparando-se o resultado obtido neste trabalho com o obtido anteriormente por Simoni, nota-se que no primeiro caso há uma precisão maior, ou seja, o desvio padrão é bem menor.

A determinação calorimétrica de Q envolve medidas de natureza comparativa²³: a variação de entalpia em um processo qualquer de dissolução é calculada, comparando-se o seu sinal no registrador com o sinal de uma calibração elétrica; sendo que a calibração elétrica pode ser feita antes ou depois de cada processo de dissolução, visto que a variação de capacidade calorífica do sistema (ΔC_p) é praticamente desprezível²³ (isto ocorre quando o líquido calorimétrico e o conteúdo da ampola for o mesmo). O cálculo do efeito térmico na dissolução foi feito de acordo com o método de Dickinson³⁴.

A figura (4.1) mostra o entalpograma que ilustrará o cálculo da variação de entalpia (Q), sendo no caso um processo endotérmico. Observa-se que o segmento $\overline{a-b}$ é a linha de base antes da quebra da ampola, $\overline{b-c}$ o sinal correspondente ao efeito térmico provocado pela dissolução da substâncias, $\overline{c-d}$ linha base que indica o final do efeito térmico do processo e a linha base para calibração elétrica, $\overline{d-e}$ sinal correspondente ao efeito térmico relacionado com a aclibração elétrica e $\overline{e-f}$ linha base após o efeito Joule da calibração elétrica. Observa-se também que os deslocamentos l_p ou l_c , proporcionais à variação de temperatura são tomados

quando as áreas A e B, C e D (na parte debaixo e acima das linhas l_p e l_c) são iguais. Isto foi obtido através de um planímetro, fazendo-se a medida das áreas em cada processo de dissolução e da calibração elétrica.

Passando-se uma corrente elétrica, i , em um intervalo de tempo, t , no resistor de calibração de resistência R , devido ao efeito Joule, há uma dissipação de calor na mesma e a variação de entalpia de calibração no calorímetro ($Q_{\text{calib.}}$)²² será de:

$$Q_{\text{calib.}} = R.i^2.t \quad (4.3)$$

Este efeito térmico provoca um deslocamento l_c da pena do registrador; o efeito térmico provocado pela dissolução (Q) pode ser dado pela seguinte relação:

$$Q = \frac{l_p}{l_c} \cdot Q(\text{calib.}) = \frac{l_p}{l_c} \cdot R.i^2.t \quad (4.2)$$

Esta igualdade é válida para um calorímetro isoperibólico (como é o caso) e para um termistor montado em ponte com um "detector de zero" (no caso o registrador) com alta impedância de entrada ($\sim 10^5 \Omega$). O termistor assim montado dá uma resposta linear com um erro menor que $\pm 0,015\%$ ²⁰. Dessa forma a escala do registrador fica calibrado diretamente em unidades de entalpia.

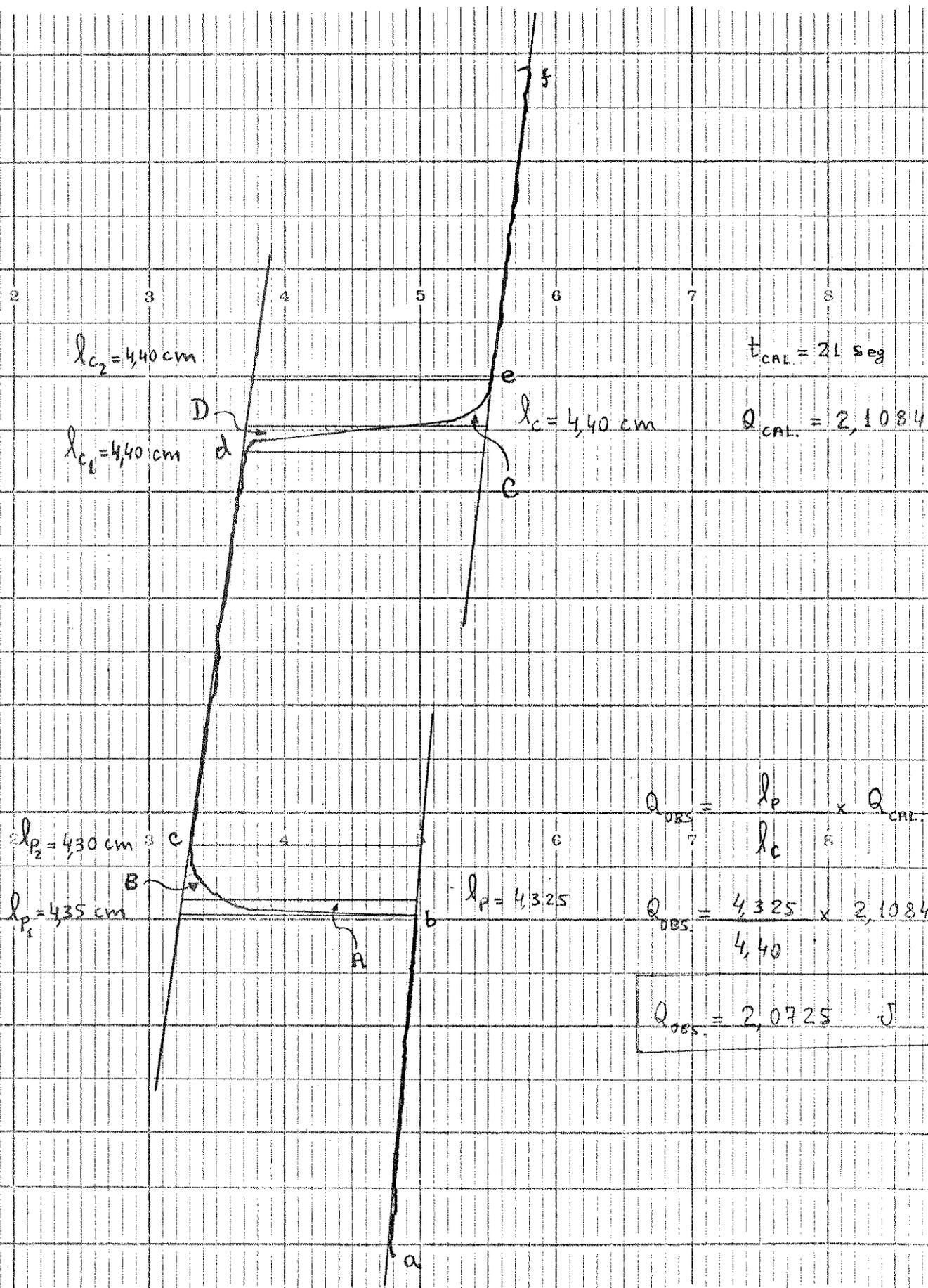


Figura (4.1) - Termograma da dissolução do $ZnCl_2 \cdot 2DMA$ em DCE.

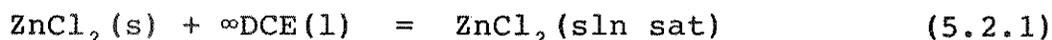
5. RESULTADOS OBTIDOS

5.1 - Introdução

Neste capítulo será feita uma descrição da determinação experimental da solubilidade do $\text{ZnCl}_2(\text{s})$ em $\text{DCE}(\text{l})$, bem como das várias grandezas termoquímicas, com seus respectivos resultados tais como: entalpia de imersão e entalpia de dissolução do $\text{ZnCl}_2(\text{s})$ em $\text{DCE}(\text{l})$; entalpia de dissolução de $\text{DMA}(\text{l})$ em DCE , entalpia de dissolução do $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$ em $\text{DCE}(\text{l})$, entalpia de reação ácido-base em solução e da interação do ZnCl_2 e da DMA em solução de DCE . Todas as grandezas termoquímicas foram medidas utilizando-se o calorímetro isoperibólico já descrito nos capítulos 3 e 4. Em todos processos de dissolução, como as concentrações das soluções foram quase sempre baixas, foram consideradas então como estando à "diluição infinita", daí a utilização do símbolo " ∞ " para indicar a quantidade de solvente, geralmente grande comparada à do soluto, porém não necessariamente tão grande para ser considerada "infinita". Todas determinações experimentais foram realizadas a pressão atmosférica, na temperatura de $(298,15 \pm 0,02)$ K^{21} , e todos os volumes de líquidos utilizados nos processos calorimétricos foram $(99,89 \pm 0,02)$ cm^3 (volume colocado no vaso calorimétrico), e para exemplificar será mencionado apenas 298 K e 100 cm^3 .

5.2 - Solubilidade do cloreto de zinco em 1,2-dicloroetano (DCE)

Com vista no estudo da interação do ZnCl_2 com N,N-dimetilacetamida em DCE, estudou-se o equilíbrio de solubilidade:



A solubilidade ($S=[\text{ZnCl}_2]$ em DCE) foi determinada pela medida da concentração de ZnCl_2 na solução saturada deste solvente a 298 K, com base no seguinte procedimento: após dois dias de agitação de aproximadamente 75 cm^3 de solução saturada de ZnCl_2 em DCE, em um banho termostatizado a $(298,2 \pm 0,1) \text{ K}$, recolheu-se cinco alíquotas com uma pipeta previamente calibrada, cujo volume era $10,67 \text{ cm}^3$, e fez-se a extração do metal com aproximadamente 10 cm^3 de HCl aquoso 1,0 M, seguida de agitação. Deixou-se a mistura em repouso e pipetou-se o sobrenadante (fase aquosa) que contém o zinco extraído da fase orgânica (para cada alíquota, esta extração foi efetuada três vezes). Em seguida as amostras foram concentradas numa cápsula em banho-maria, adicionou-se água bidestilada, ajustou-se o pH = 10 com KOH, adicionou-se aproximadamente $1,0 \text{ cm}^3$ de tampão ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) 6,35 M de pH = 10, e o indicador negro de eriocromo T. Titulou-se com solução aquosa de sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) $0,01134 \text{ M}^{13}$, obtendo-se o seguinte valor (média \pm desvio médio) para a solubilidade em DCE $S=[\text{ZnCl}_2]=(5,144 \pm 0,038) 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$.

A tabela (5.2.1) apresenta os volumes de EDTA na análise

de zinco.

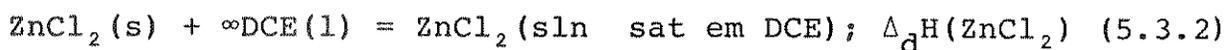
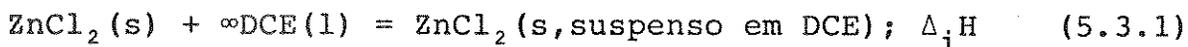
Tabela (5.2.1) - Volumes de EDTA na análise do zinco.

Amostra	V(EDTA) /cm ³
1	0,479
2	0,480
3	0,483
4	0,487
5	0,489
<u>V(EDTA) = (0,484 ± 0,004) cm³</u>	

5.3 - Entalpia de dissolução do cloreto de zinco em 1,2-dicloroetano (DCE)

A medida da variação de entalpia na dissolução do $ZnCl_2$ em DCE(l), $\Delta_d H(l)(ZnCl_2, DCE)$, foi feita através da técnica calorimétrica já descrita nos capítulos 3 e 4. Neste processo observou-se inicialmente que a variação global de entalpia ao se misturar o sólido no líquido (Q), dependia da quantidades do cloreto posta em contacto com o DCE (n). Ou seja, colocando-se quantidades variáveis do $ZnCl_2$ nas ampolas e um mesmo volume de solventes, caso não existisse outro efeito térmico a não ser a dissolução, teríamos um valor constante de Q observado, uma vez que a solubilidade não iria variar. No entanto, o gráfico (6.2.1) mostra que tal

não ocorreu. Nota-se uma variação de Q com a quantidade de cloreto de zinco na ampola, e isto pode ser atribuído a um efeito de imersão, uma vez que a superfície do sólido aumenta com a quantidade deste. Recentemente, Suda e Marimoto³⁵ observaram que a "entalpia de imersão" $\Delta_i H$ de óxido de zinco hidratado em vários solventes (benzeno, ciclohexeno e ciclohexano), apresentaram valores relativamente apreciáveis (por exemplo $\Delta_i H = 118 \text{ J/mol ZnO}$). Então o processo em estudo foi considerado como sendo resultante de dois outros processos paralelos:



E a variação global de entalpia observada (Q) é dada pela equação:

$$Q = n_s \Delta_d H(\text{ZnCl}_2) + (n_t - n_s) \Delta_i H \quad (5.3.3)$$

sendo n_s a quantidade de ZnCl_2 dissolvida, calculada pela solubilidade ($S = [\text{ZnCl}_2]$ em DCE), n_t a quantidade total de ZnCl_2 colocada na ampola a ser quebrada no interior do vaso calorimétrico, $\Delta_i H$ a variação de entalpia na imersão do cloreto de zinco no solvente (molhagem) e $\Delta_d H(\text{ZnCl}_2)$ a variação de entalpia de dissolução. Obteve-se os valores experimentais da tabela (5.3.1).

Tabela (5.3.1) - "Entalpia global" de dissolução do $\text{ZnCl}_2(\text{s})$ em DCE

$n_t(\text{ZnCl}_2)10^4/\text{mol}$	$(n_t-n_s)10^5/\text{mol}$	$-Q/\text{J}$
1,350	0,836	3,200
1,450	0,936	3,654
1,801	1,287	4,041
1,950	1,436	4,735
2,550	2,036	5,309

Com os dados desta tabela e considerando a equação (5.3.3) como a equação de uma reta da forma $y=ax+b$, sendo $y=Q$; $a=\Delta_i H$; $x=(n_t-n_s)$; $b=n_s \cdot \Delta_d H(\text{ZnCl}_2)$ e n_s =quantidade de $\text{ZnCl}_2(\text{s})$ que se dissolve em DCE(l), fez-se então, o cálculo de $\Delta_d H(\text{ZnCl}_2)$ e $\Delta_i H$ pelo método dos mínimos quadrados de acordo com Squines²⁶. Utilizou-se para a estimativa do desvio padrão em $\Delta_d H(\text{ZnCl}_2)$ a expressão $\delta_a = \{[(1/N) + (\sum x_i/N)^2 / \sum (x_i - (1/N)\sum x_i)]\beta^2 / (N-2)\}^{1/2}$, e em $\Delta_i H$, $\delta_b = \{[(1/\sum (x_i - (1/N)\sum x_i)^2)\beta^2 / (N-2)]\}^{1/2}$, sendo $\beta = \sum y_i - \{[1/\sum (x_i - (1/N)\sum x_i)^2] \sum (x_i - (1/N)\sum x_i)^2 y_i\} x_i - \{(1/N)\sum y_i - [1/\sum (x_i - (1/N)\sum x_i)^2] \sum (x_i - (1/N)\sum x_i)^2 y_i\}$ e N = número de pares x_i e y_i . Os valores obtidos foram $\Delta_i H = -(17,1 \pm 2,5) \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $\Delta_d H(\text{ZnCl}_2) = -(38,1 \pm 6,8) \text{ kJ.mol}^{-1}$. O gráfico (5.3.1) mostra a reta ajustada aos dados da tabela (5.3.1) considerando-se a equação (5.3.3).

Nota-se, então, um grande efeito térmico no processo de imersão do sólido (exotérmico), o que foi atribuído como sendo de-

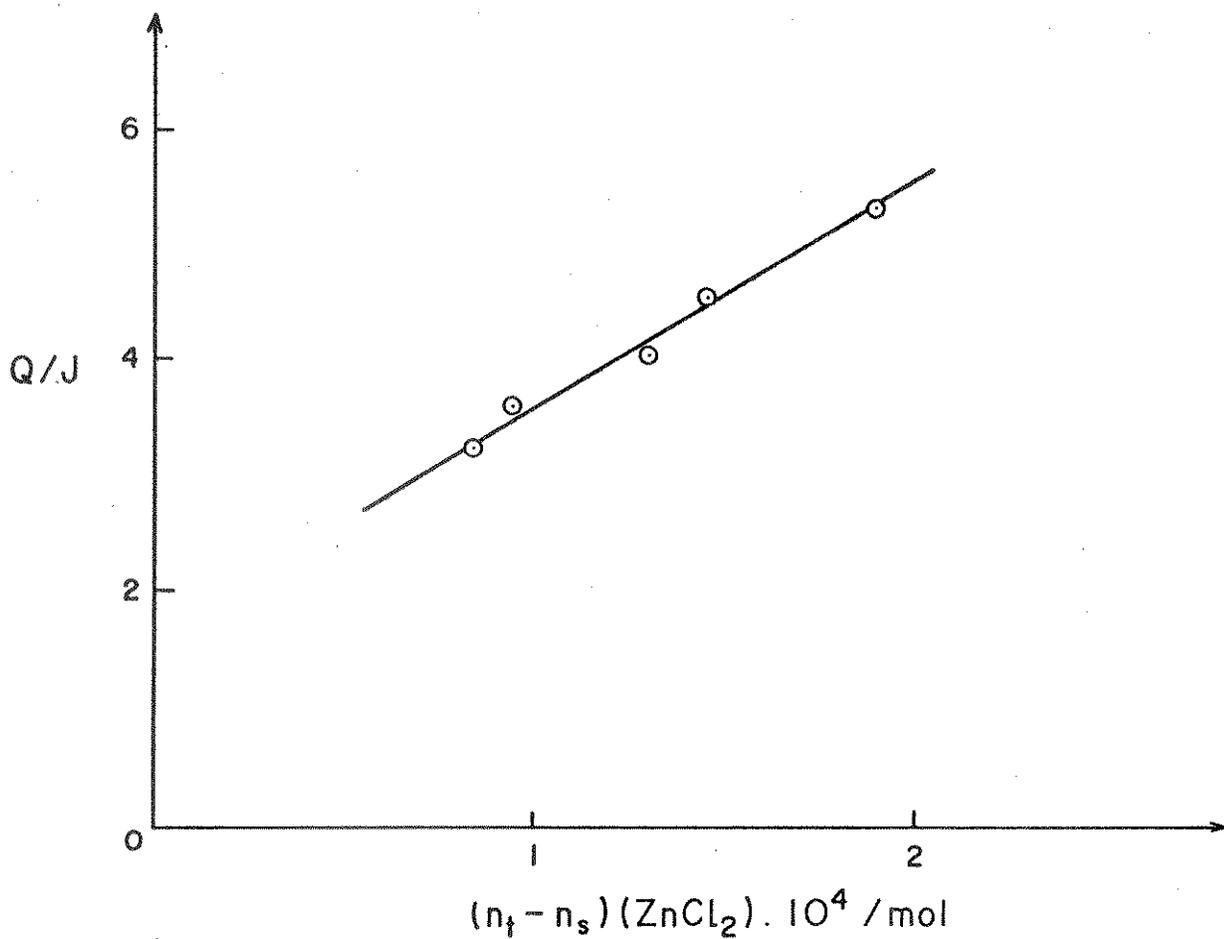


Gráfico (5.3.1) - Dissolução do $ZnCl_2$ em 100 cm^3 de DCE.

vido a efeitos de interação do solvente com grupos funcionais (grupos zinco, cloreto ou mesmo hidroxila, mais possivelmente o primeiro como será visto adiante) na superfície do sólido, como no já citado trabalho de Suda e Marimoto³⁵.

Além de grande efeito térmico de imersão, uma outra dificuldade encontrada no estudo da dissolução do $ZnCl_2(s)$ em $DCE(l)$, foi a inércia, a lentidão do processo. Como consequência desta demora, observa-se no registro do mesmo (termograma), um sinal que não é bem definido, diminuindo a precisão das medidas, como mostra a figura (5.3.2).

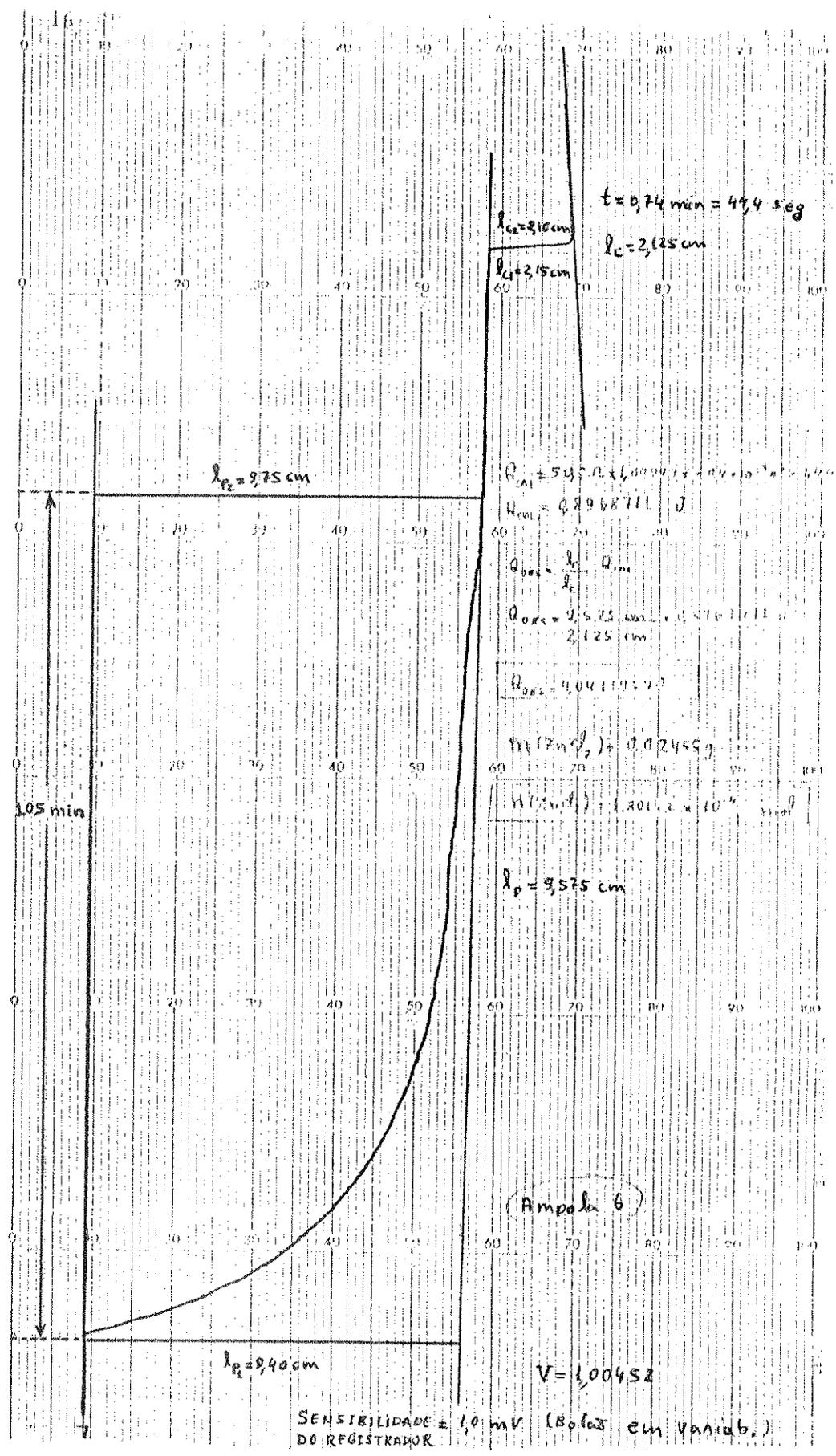


Figura (5.3.2) - Termograma da Dissolução do $ZnCl_2(s)$ em DCE.

Em todos os experimentos, observou-se no final do processo a presença, ainda, do cloreto de zinco sólido, assegurando assim, a saturação da solução.

Um fato interessante é que o processo de dissolução do $\text{ZnCl}_2(\text{s})$ em $\text{DCE}(\text{l})$ é exotérmico, ao passo que, apesar de sua maior solubilidade no $\text{DCE}(\text{l})$, o $\text{HgCl}_2(\text{s})$ apresenta, neste solvente, uma entalpia de dissolução endotérmica $\Delta_{\text{d}}\text{H}(\text{HgCl}_2, \text{DCE}) = (13,4 \pm 0,3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ³⁶.

Com os dados obtidos podemos calcular outras grandezas termodinâmicas de interesse: o potencial químico padrão do cloreto de zinco em solução de DCE [$\mu^{\ominus}(\text{ZnCl}_2, \text{sln DCE}) \equiv \mu^{\ominus}(\text{sln})$] e a variação de entropia ($\Delta_{\text{d}}\text{S}$) no processo de dissolução. Considerando-se a equação (5.3.2), podemos escrever³⁷:

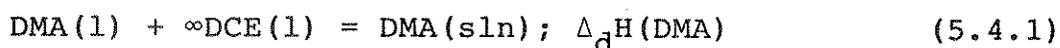
$$\mu^{\ominus}(\text{sol}) = \mu^{\ominus}(\text{ZnCl}_2, \text{s}) - RT \ln[m(\text{ZnCl}_2)/m^{\ominus}]$$

Como $\mu^{\ominus}(\text{ZnCl}_2, \text{s}) = -369,398 \text{ kJ}^{38}$ e $m(\text{ZnCl}_2) = \text{solubilidade} = (5,14 \pm 0,04) \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, tem-se então $\mu^{\ominus}(\text{sln}) = -(250,07 \pm 0,02) \text{ kJ/mol}$. Também $\sum \nu_i \mu_i^{\ominus} = \Delta_{\text{d}}\text{G} = \mu^{\ominus}(\text{ZnCl}_2, \text{sln}) - \mu^{\ominus}(\text{ZnCl}_2, \text{s}) = 19,33 \text{ kJ/mol}$ e como $\Delta_{\text{d}}\text{S} = (\Delta_{\text{d}}\text{H} - \Delta_{\text{d}}\text{G})/T$, teremos então $\Delta_{\text{d}}\text{S}(\text{ZnCl}_2)/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = [(-38,1) - (19,33)]10^3/298,15 = -193$.

Note-se o valor de $\Delta_{\text{d}}\text{S}(\text{ZnCl}_2) < 0$, o que num processo de dissolução, num solvente não ionizante como o DCE, indica uma razoável solvatação por parte do mesmo ($\Delta_{\text{d}}\text{S}$ para a dissolução do I_2 em DCE a 25°C é de $-15,2 \text{ JK}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁵⁷). Contrariamente ao que se afirma⁴⁴, o DCE parece não ser tão pouco solvatante assim. Possivelmente o DCE deve coordenar o zinco através de um dos seus átomos de cloro.

5.4 - Entalpia de dissolução da DMA em DCE

O processo da dissolução da DMA em DCE foi feito através da técnica calorimétrica já descrita nos capítulos 3 e 4, o qual pode ser representado pela equação:



A tabela (5.4.1) mostra os valores experimentais para a dissolução de DMA(l) em 100 cm³ de DCE(l) a 298 K.

Tabela (5.4.1) - Resultados da dissolução da DMA(l) em DCE(l)

$n(\text{DMA}) \cdot 10^4 / \text{mol}$	$-Q/J$
5,63	2,260
6,62	2,664
11,34	4,022
15,24	5,693
18,81	7,221

A técnica utilizada para introduzir a DMA(l) no interior da ampola, foi a mesma utilizada para amostra sólida.

Nestes experimentos constatou-se que a variação de entalpia observada no processo (Q), correspondeu à variação de entalpia ($\Delta_{\text{d}}\text{H(DMA)}$) na dissolução da DMA(l) em DCE(l).

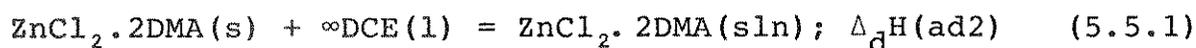
O cálculo de $\Delta_{\text{d}}\text{H(DMA)}$ e a estimativa do seu desvio pa-

drão foi obtido pelo método dos mínimos quadrados²⁶, cuja expressão do desvio padrão é dada pela equação (4.2), e o valor obtido foi $\Delta_d H(\text{DMA}) = -(3,78 \pm 0,06) \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Como a DMA é bem solúvel em DCE, e $\Delta_d H(\text{DMA}) \leq 0$, então, com certeza, $\Delta_d S(\text{DMA}) > 0$.

5.5 - Entalpia de dissolução do $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$ em DCE

A dissolução do aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$ no solvente DCE, foi feita também através da técnica calorimétrica já descrita nos capítulos 3 e 4, cujo processo pode ser representado pela equação:



A tabela (5.5.1) apresenta os valores experimentais para a dissolução do $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$ em 100 cm^3 de DCE, a 298 K.

Tabela (5.5.1) - Resultados da entalpia de dissolução do $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}(\text{s})$ em $\text{DCE}(\text{l})$

$n(\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}) \cdot 10^5 / \text{mol}$	Q/J
10,13	1,260
12,50	1,553
12,65	1,564
16,66	2,072

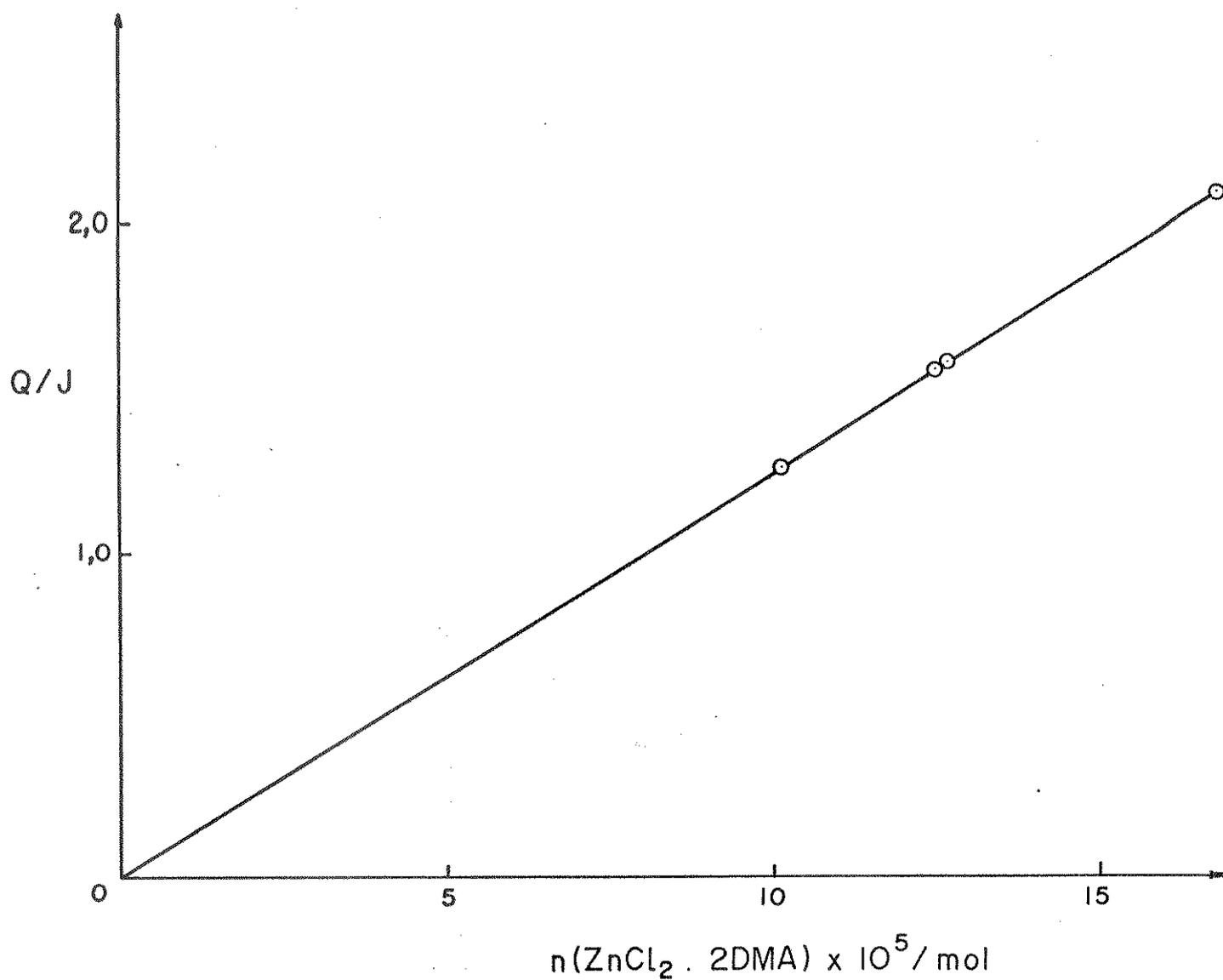


Gráfico (5.5.1) - Dissolução do ZnCl₂.2DMA(s) em DCE(l).

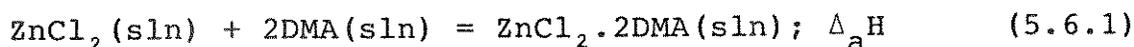
Com dados dessa tabela calculou-se então, o valor de $\Delta_d H(ad2)$ juntamente com a estimativa do seu respectivo desvio padrão, utilizando-se as expressões já descritas na secção 5.3, obtendo-se $\Delta_d H(ad2) = (12,42 \pm 0,02) \text{ kJ.mol}^{-1}$. O gráfico (5.5.1) mostra a reta correspondente a este cálculo.

Como o aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$ é bem solúvel em DCE, e como $\Delta_d H(ad2)$ é positivo (processo endotérmico), então com certeza $\Delta_d S(ad2) > 0$.

5.6 - Entalpia de reação ácido-base em solução ($\Delta_a H$)

O objetivo desta secção será basicamente mostrar a determinação da grandeza $\Delta_a H$.

A interação entre o cloreto de zinco com solução de DMA em DCE (interação do tipo doador-aceitador), pode ser representada pela equação:



sendo que $\Delta_a H$ é considerada uma medida dessa interação ácido-base. Este processo foi estudado através da técnica calorimétrica descrita nos capítulos 3 e 4, cujos resultados são mostrados na tabela (5.6.1), obtidos na dissolução do $\text{ZnCl}_2(\text{s})$ em 100 cm^3 da solução da DMA em DCE a 298 K. As concentrações dessas soluções foram $18,73 \text{ g/dm}^3$ (2% do volume) e $46,83 \text{ g/dm}^3$ (5% em volume) sendo que a quantidade de DMA foi suficientemente elevada (relação $n(\text{ZnCl}_2)/$

n(DMA) no fim da titulação aproximadamente $4 \text{ a } 6 \times 10^{-3}$) de modo a assegurar a formação a espécie 1:2 apenas.

Neste processo não se observa, no final de cada experimento, a presença de cloreto de zinco sólido.

O valor de $\Delta_a H$ foi obtido a partir dos dados da tabela (5.6.1). Com esses dados, obteve-se os valores de "entalpias corrigidas" (Q_{corr}), através da equação: $Q_{\text{corr}} = Q_{\text{obs}} - Q_{\text{calc}}$, sendo Q_{cal} a "entalpia calculada" dada por $Q_{\text{cal}} = n(\text{ZnCl}_2) \Delta_d H(\text{ZnCl}_2)$, utilizada para fazer a correção da dissolução do cloreto de zinco sólido em DCE, e Q_{obs} , "entalpia observada" no processo representado pela equação (5.6.1), cujos valores são também mostrados na tabela (5.6.1). Então, a partir destes valores de Q_{corr} e das quantidades do cloreto de zinco correspondentes foi calculado o valor de $\Delta_a H = -(26,3 \pm 1,0) \text{ kJ.mol}^{-1}$, de acordo com os métodos já descritos no capítulo 4.

Tabela (5.6.1) - Resultados da dissolução do $\text{ZnCl}_2(\text{s})$ em solução de DMA em DCE

% DMA em DCE	$n(\text{ZnCl}_2) \cdot 10^5 / \text{mol}$	$-Q_{\text{obs}} / \text{J}$	$-Q_{\text{calc}} / \text{J}$	$-Q_{\text{corr}} / \text{J}$
2,0	1,981	1,536	0,755	0,781
	5,518	3,897	2,102	1,795
	6,310	4,366	2,404	1,962
	10,574	7,315	4,029	3,286
5,0	16,092	10,381	6,131	4,250
	17,477	10,769	6,659	4,110
	19,570	12,551	7,456	5,095
	32,433	19,474	12,357	7,117

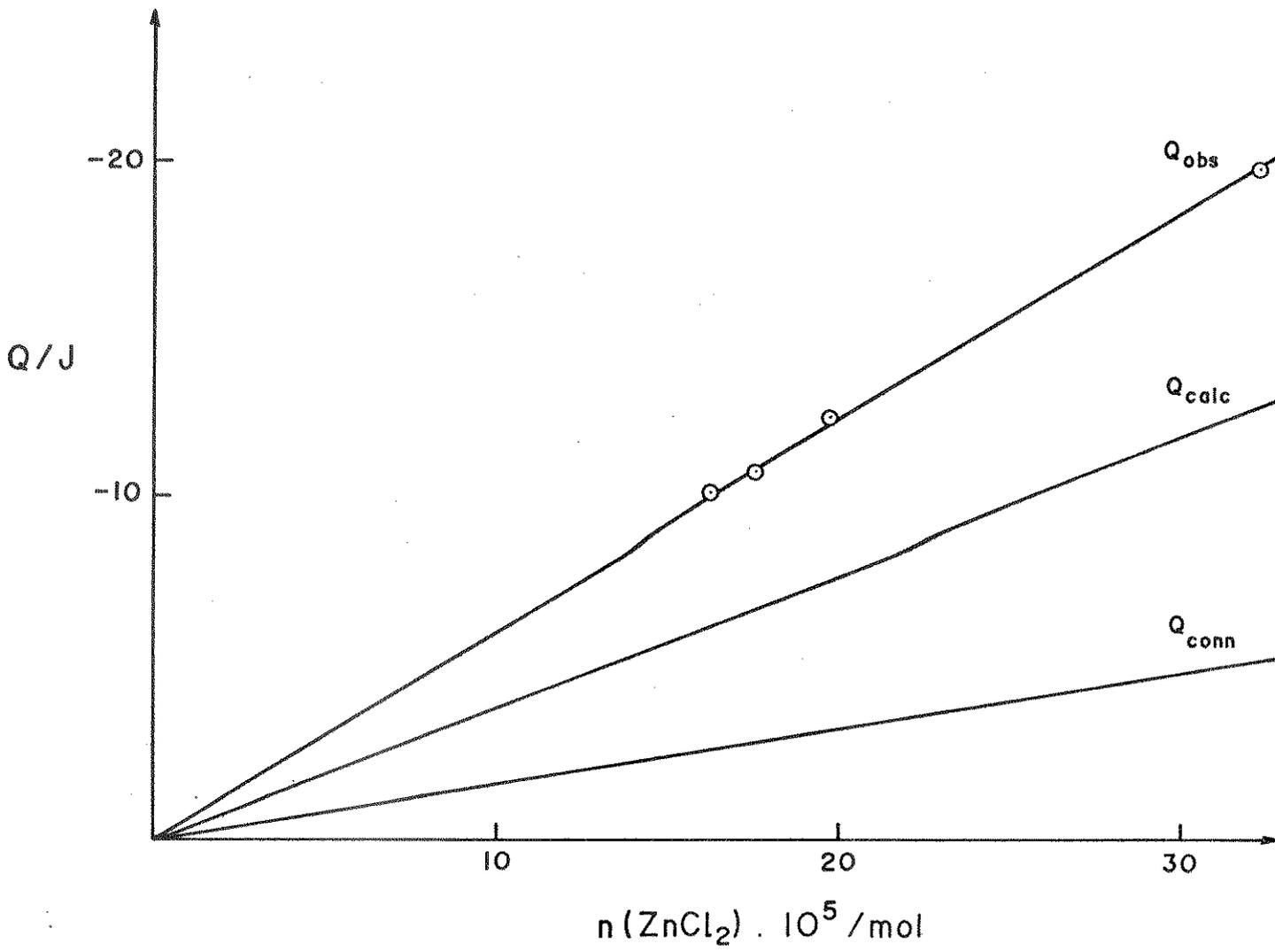


Gráfico (5.6.1) - Dissolução do $ZnCl_2(s)$ em solução 2% de DMA em DCE.

5.7 - Interação do $ZnCl_2$ e da DMA em solução de DCE

Nesta secção, inicialmente, serão apresentados vários experimentos, utilizando-se a técnica de titulação calorimétrica²⁴. Uma descrição detalhada desta técnica poderá ser encontrada na referência²². Resumidamente, a técnica baseia-se no fato de que quando os reagentes são misturados num calorímetro, observa-se uma variação de entalpia (Q) que é função da extensão da reação, ou melhor, da quantidade de produto formado. Ou seja, numa reação genérica



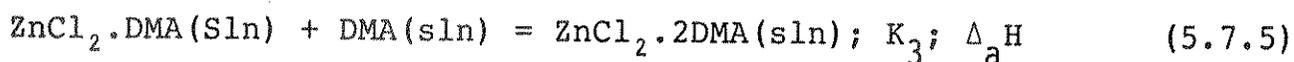
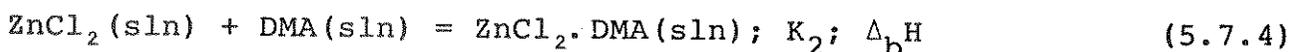
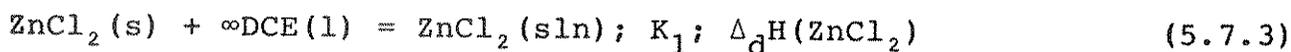
sendo $K = [C]/[A][B]$, a constante de formação de uma certa quantidade de C (n_C), tem-se $Q = n_C \Delta H = [C].V.\Delta H$, sendo V o volume de solução. Como n_C ou [C] é função de K e das quantidades de A e B misturadas, é possível então estabelecer a função

$$Q = f(C_A, C_B, K, \Delta H) \quad (5.7.2)$$

sendo C_A e C_B as concentrações analíticas de A e B, respectivamente. O conhecimento da função (na forma de tabelas ou gráficos) em que Q, C_A , C_B são determinados experimentalmente, nos permite determinar K e ΔH . Em princípio, basta dois valores de Q e de C_A e C_B (duas adições), teremos então duas equações na forma da equação (5.7.2) e duas incógnitas (K e ΔH). Com mais valores de Q, deter-

minados, aumenta-se a precisão dos valores de K e ΔH obtidos.

No início deste trabalho, um dos objetivos era aplicar a titulação calorimétrica no estudo das reações que ocorrem no processo, as quais podem ser assim equacionadas:



Nas condições em que se trabalhou (excesso de ZnCl_2), era provável que a reação correspondente à equação (5.7.5) não ocorresse, assim era possível, primeiro, determinar K_1 e $\Delta_{\text{b}}\text{H}$ e depois K_3 e $\Delta_{\text{a}}\text{H}$.

Infelizmente, com os dados obtidos, quando colocados em um gráfico, a curva apresentava uma "barriga", ou seja, um formato bem diferente do usualmente obtido, como está ilustrado na figura (5.7.1). Tal problema foi atribuído, justamente, à inércia do processo representado pela equação (5.7.3). Na tentativa de obter resultados satisfatórios, foram realizadas várias titulações envolvendo este processo, que, a título de ilustração, serão mostrados nas tabelas (5.7.1), (5.7.2) e (5.7.3), apenas os "melhores" resultados obtidos.

Tabela (5.7.1) - Valores de V , Q e ΣQ para titulação de 90 cm^3 da solução saturada do ZnCl_2 em DCE, com solução $5,78 \times 10^{-2} \text{ M}$ da DMA em DCE a 298 K

V/cm^3	$-Q/J$	$-\Sigma Q/J$
0,00	0	0
1,00	0,367	0,367
2,04	1,754	2,121
3,00	1,792	3,193
3,84	1,118	5,031
4,89	2,203	7,234
5,86	1,473	8,707
6,86	1,760	10,467

Tabela (5.7.2) - Valores de V , Q e ΣQ para titulação de 90 cm^3 de DCE(1) com solução $5,78 \times 10^{-2} \text{ M}$ da DMA em DCE a 298 K (correção (1)).

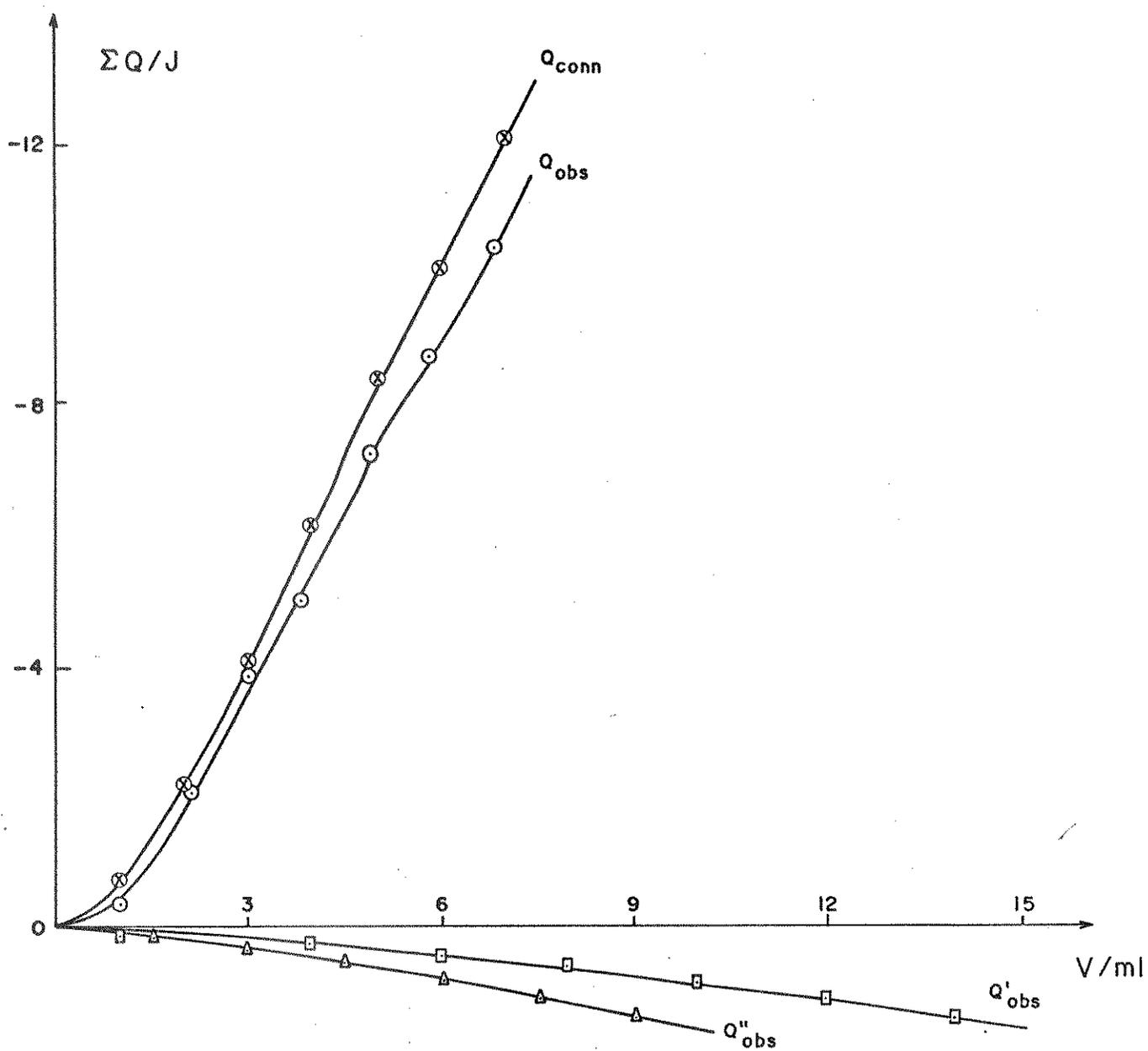
V/cm^3	$-Q/J$	$-\Sigma Q/J$
0,00	0	0
1,52	0,129	0,129
3,06	0,208	0,337
4,52	0,224	0,561
6,03	0,352	0,913
7,52	0,234	1,147
9,03	0,265	1,412

Tabela (5.7.3) - Valores de V , Q e ΣQ para titulação de 90 cm^3 da solução saturada de ZnCl_2 em DCE com DCE(1) a 298 K (correção (2)).

V/cm^3	$-Q/\text{J}$	$-\Sigma Q/\text{J}$
0,00	0	0
1,94	0,123	0,123
3,96	0,144	0,267
5,94	0,235	0,502
7,92	0,130	0,632
9,95	0,251	0,883
11,97	0,284	1,167
13,96	0,306	1,473

Com estes dados não foi possível obter nenhuma das grandezas termodinâmicas pretendidas.

Com o intuito de contornar o problema da inércia do processo representado pela equação (5.7.3), foi utilizada a técnica clássica de "quebra de ampola". Neste caso, as trocas térmicas do calorímetro são melhores controladas, o que torna possível medidas em processos mais demorados. Da mesma maneira, obtém-se também curvas como na titulação, só que de uma maneira muito mais trabalhosa. No estudo deste processo, foi sempre utilizado 90 cm^3 de solução saturada do ZnCl_2 em DCE, no vaso calorimétrico, e DMA(1), na ampola de vidro. Devido ao efeito da interação da DMA com o solvente DCE, foi feita uma correção nos valores de Q para o pro-



○ = sln sat do $ZnCl_2$ em DCE titula com sln de DMA em DCE.

◻ = DCE(1) titulado com sln de DMA em DCE.

Δ = sln sat do $ZnCl_2$ em DCE titulada com DCE(1).

Figura (5.7.1) - Titulação da solução do $ZnCl_2$ em DCE, com DMA.

cesso, cuja correção ("o branco") é representado pela equação (5.4.1), ou seja, $\text{DMA}(l) + \text{DCE}(l) = \text{DMA}(sln)$. Os resultados obtidos neste processo, são apresentados nas tabelas (5.7.4), (5.7.5) e (5.7.6). O Gráfico (5.7.2) ilustra a interação do cloreto de zinco e da DMA em solução de DCE.

Tabela (5.7.4) - Resultados da dissolução da DMA(l) na solução saturada do ZnCl_2 em DCE a 298 K

$n(\text{DMA}) 10^4 / \text{mol}$	$-Q^{\text{obs}} / \text{J}$	$\Sigma n(\text{DMA}) 10^4 / \text{mol}$	$-\Sigma Q^{\text{obs}} / \text{J}$
5,816	19,877	5,816	19,877
11,735	35,098	17,552	54,975
9,318	29,172	26,870	84,147
7,880	26,867	34,750	111,014
7,765	20,630	42,515	131,644
1,678	3,044	44,193	134,688
1,159	2,840	45,352	137,528
15,535	11,260	60,887	148,788
$m(\text{ZnCl}_2 \text{ em } 90 \text{ cm}^3 \text{ de DCE}) = 290,20 \text{ mg}$			

Tabela (5.7.5) - Resultados da dissolução da DMA(l) na solução saturada do $ZnCl_2$ em DCE a 298 K

$n(\text{DMA}) 10^4 / \text{mol}$	$-Q/J$	$\Sigma n(\text{DMA}) 10^4 / \text{mol}$	$-\Sigma Q/J$
0,83	2,931	0,83	2,931
14,26	40,793	15,09	43,724
7,33	23,767	22,42	67,491
3,39	10,882	25,81	78,373
10,83	26,214	36,64	104,587
3,01	7,703	39,65	112,290
2,79	4,055	42,44	116,345
2,16	1,482	44,60	117,827
18,20	4,551	62,80	122,378
$m(\text{ZnCl}_2 \text{ em } 90 \text{ cm}^3 \text{ de DCE}) = 288,58 \text{ mg}$			

Tabela (5.7.6) - Resultados da dissolução da DMA(l) na solução saturada do $ZnCl_2$ em DCE a 298 K

$n(\text{DMA}) 10^4 / \text{mol}$	$-Q/J$	$\Sigma n(\text{DMA}) 10^4 / \text{mol}$	$-\Sigma Q/J$
3,512	12,050	3,512	12,050
17,089	45,723	10,601	57,773
9,172	24,100	29,774	81,873
5,492	13,928	35,266	95,801
2,906	4,727	38,172	100,528
1,134	2,100	39,307	102,628
1,157	2,128	40,464	104,756
8,177	7,859	48,641	112,615
$n(\text{ZnCl}_2 \text{ em } 90 \text{ cm}^3 \text{ de DCE}) = 286,10 \text{ mg}$			

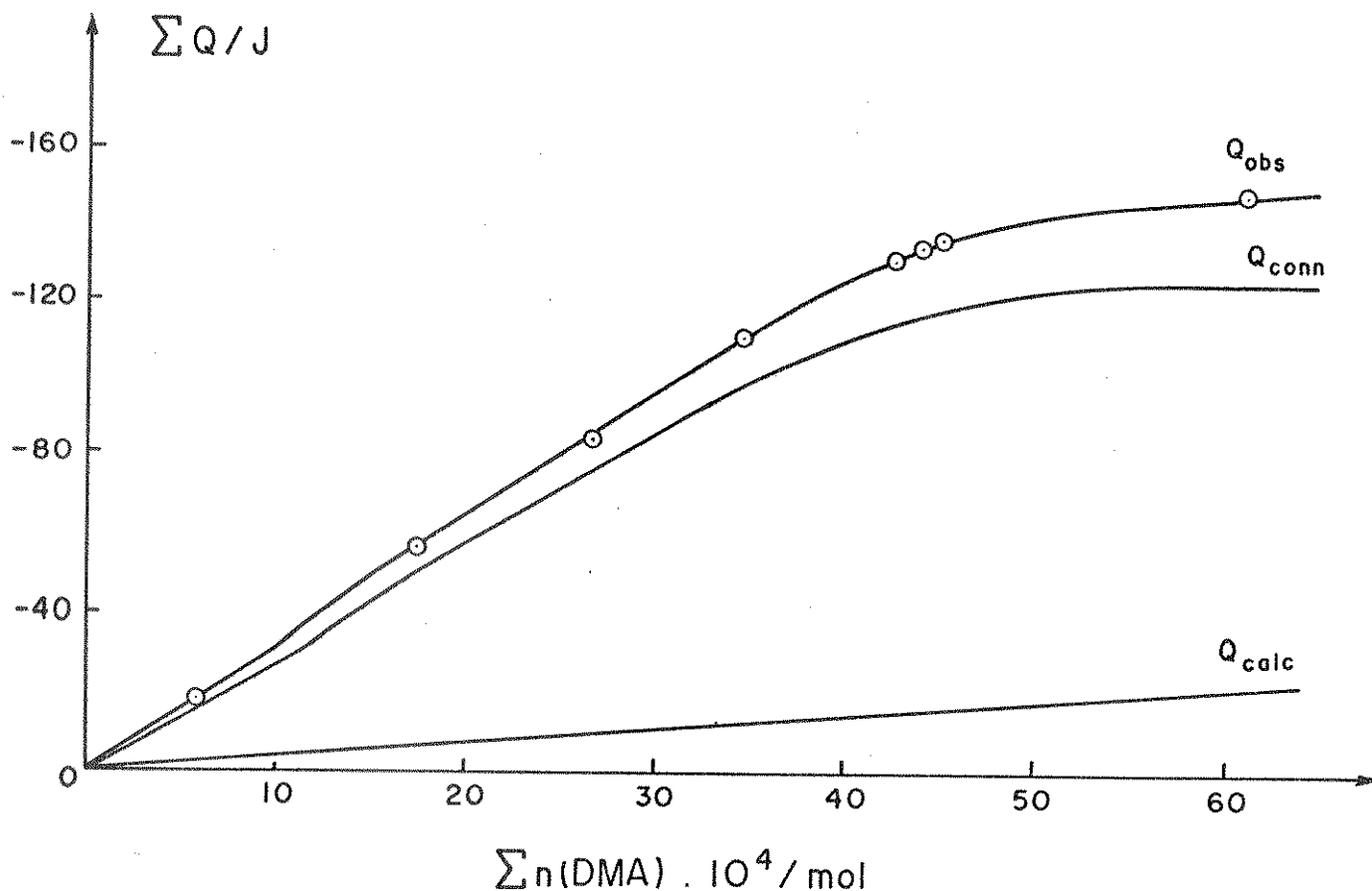
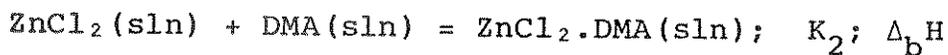
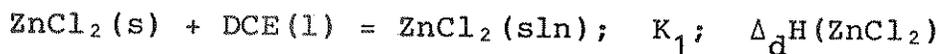


Gráfico (5.7.2.) - Interação do ZnCl_2 e da DMA em solução de DCE.

Neste experimento, vamos considerar que ocorram as reações:



Em cada ponto da curva temos $Q_{\text{corr}} = Q_{\text{obs}} - Q_{\text{calc}}$, sendo $Q_{\text{obs}} = Q_1 + Q_2$ onde $Q_1 = n(\text{ZnCl}_2) \Delta_{\text{d}}\text{H}(\text{ZnCl}_2)$, $Q_2 = A V \Delta_{\text{b}}\text{H}$ e $Q_{\text{calc}} = n(\text{DMA}) \Delta_{\text{d}}\text{H}(\text{DMA})$ ($A = [\text{ZnCl}_2 \cdot \text{DMA}]$). Vamos agora

procurar obter uma expressão de Q em função de n_D (n_D = quantidade de DMA adicionada), a qual corresponde às curvas experimentais obtidas ($\Sigma Q, n(\text{DMA})$).

Sabe-se que $K_1 = Z$ ($Z = [\text{ZnCl}_2]$), $K_2 = A/Z \cdot D$ ($D = [\text{DMA}]$) e $D = C_D - A$ (C_D = concentração analítica de DMA na solução = $A+D$). Pode-se então calcular A . Da expressão de K_1 e K_2

$$A = K_2 Z (C_D - A) = C_D \{K_2 Z / (K_2 Z + 1)\} = (n_D / V) \{K_2 Z / (K_2 Z + 1)\}.$$

Tem-se então:

$$Q_{\text{corr}} = n(\text{ZnCl}_2) \Delta_d H(\text{ZnCl}_2) + n_D \{K_2 Z / (K_2 Z + 1)\} \Delta_b H - n_D \Delta_d H(\text{DMA}) \quad (5.7.6)$$

Tendo em vista as condições experimentais, podemos considerar então o seguinte:

- 1) Pelo menos no início da titulação, toda DMA acidionada liga-se ao cloreto de zinco formando aduto, neste caso $D=0$ e $A=C_D$.
- 2) Tendo em vista o item acima, vai se dissolver uma certa quantidade do cloreto de zinco igual à quantidade de DMA adicionada, que será igual a quantidade de aduto formada, ou seja, $n(\text{ZnCl}_2) = AV_i = \{K_2 Z / (K_2 Z + 1)\} n_D$, sendo V_i o volume de titulante adicionado. Em vista do considerado, tudo se passa como se K_2 (constante de formação do aduto) tivesse um valor elevado e neste caso a relação $\{K_2 Z / (K_2 Z + 1)\}$ tende a ser unitária. A equação (5.7.6) reduz-se então a:

$$Q_{\text{corr}} = n_D \{ \Delta_d H(\text{ZnCl}_2) + \Delta_b H \} - \Delta_d H(\text{DMA}) \quad (5.7.7)$$

válida para cada ponto da curva (ΣQ , Σn), então pode-se escrever para a curva que:

$$\Sigma Q_{\text{conv}} = \{\Delta_d H(\text{ZnCl}_2) + \Delta_b H - \Delta_d H(\text{DMA})\} \Sigma n_D \quad (5.7.8)$$

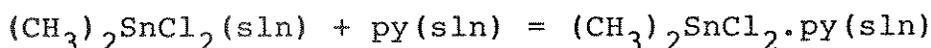
Como $\Delta_d H(\text{ZnCl}_2)$ já é conhecido, pode-se então obter $\Delta_b H$ (ver adiante).

Note-se também, que um bom trecho da curva é linear, o que além de reforçar as considerações acima, leva-nos a também reafirmar a consideração de que $\{K_2 Z / (K_2 Z + 1)\} \approx 1$, portanto $K_2 Z \gg 1$ e $K_2 = 1,9 \times 10^3$. Ou seja, a constante de formação do aduto nestas condições, é bem elevada.

Com os dados das tabelas (5.7.4), (5.7.5) e (5.7.6), considerando-se apenas o trecho linear da curva, e por meio da equação (5.7.8), obteve-se $\Delta_b H = +(11,7 \pm 6,8) \text{ kJ.mol}^{-1}$ (média \pm desvio padrão).

Vamos, por hipótese, considerar $K_2 = 10^4$. Como estas soluções são diluídas, podemos também considerar que $K_2 = K_2^\ominus$, e como $\Delta_b G^\ominus = -RT \ln K_2^\ominus$, tem-se $\Delta_b G^\ominus = -23 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $\Delta_b S^\ominus = (\Delta_b H^\ominus - \Delta_b G^\ominus) / T = (11,7 + 23) 10^3 / 298 = 116,4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Para valores maiores de K_2 , teremos valores menores de $\Delta_b G^\ominus$ (mais negativos) e $\Delta_b S^\ominus$ irá aumentar.

Recentemente, Fujiwara et al.⁴⁰, estudaram a reação:



(py=piridina) em solução de dimetilftalato a 298 K, encontrando os valores de $K^{\ominus}=26,7 \pm 0,7$; $\Delta_b H^{\ominus}=-(30,8 \pm 0,3)$ kJ.mol⁻¹ e $\Delta_b S^{\ominus}=-(76,1 \pm 0,9)$ J.K⁻¹.mol⁻¹. Calcularam também o valor de $\Delta_b S^{\ominus}$ para esta mesma reação, considerando não haver solvatação por parte do dimetilftalato, e em fase gasosa, encontrando os valores de -209,5 e -270,3 J.K⁻¹.mol⁻¹ respectivamente. Esta diferença entre os valores de $\Delta_b S^{\ominus}$ é devida à solvatação, principalmente do ácido de Lewis (a py não é praticamente solvatada).

Como o nosso sistema guarda certa semelhança a este, podemos concluir também, pelo menos qualitativamente, que houve uma razoável solvatação do ZnCl₂, confirmando o já mencionado na secção 5.3, pois o valor de $\Delta_b S^{\ominus}$ acima calculado é, além de positivo, bem elevado. Este aumento de entropia no processo em questão pode ser interpretado como uma liberação, um aumento dos graus de liberdade do solvente, o qual está solvatando o cloreto de zinco (as moléculas de DCE estariam bastante "ordenadas" em torno do cloreto de zinco).

5.8 - Tabelas dos dados obtidos neste trabalho e dos dados utilizados da literatura

Nesta secção, serão mostrados todos os dados obtidos neste trabalho (ver tabela (5.8.1)), e outros dados (ver tabela (5.8.2)), que serão utilizados nos capítulos que se seguem.

Tabela (5.8.1) - Dados obtidos neste trabalho (298 K)

Reação	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \infty\text{DCE}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2(\text{s}, \text{suspens\~o em DCE});$	
$\Delta_{\text{i}}\text{H}(\text{ZnCl}_2)$	$-(17,1 \pm 2,5)$
$\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \infty\text{DCE}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2(\text{sln}); \Delta_{\text{d}}\text{H}(\text{ZnCl}_2)$	$-(38,1 \pm 6,8)$
$\text{DMA}(\text{l}) + \infty\text{DCE}(\text{l}) = \text{DMA}(\text{sln}); \Delta_{\text{d}}\text{H}(\text{DMA})$	$-(3,79 \pm 0,06)$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}(\text{s}) + \infty\text{DCE}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}(\text{sln});$	
$\Delta_{\text{d}}\text{H}(\text{ad2})$	$12,42 \pm 0,02$
$\text{ZnCl}_2(\text{sln}) + 2\text{DMA}(\text{sln}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}(\text{sln}); \Delta_{\text{a}}\text{H}$	$-(26,3 \pm 1,0)$
$\text{ZnCl}_2(\text{sln}) + \text{DMA}(\text{sln}) = \text{ZnCl}_2 \cdot \text{DMA}(\text{sln}); \Delta_{\text{b}}\text{H}$	$11,7 \pm 6,8$

$\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \text{DCE}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2(\text{sln sat}); \text{S} = [\text{ZnCl}_2] = (5,144 \pm 0,038) \cdot 10^{-4} \text{M}$	

Tabela (5.8.2) - Outros dados utilizados (298 K)

Reação	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Ref.
$\text{ZnCl}_2(\text{s}) + 2\text{DMA}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}(\text{s})$	$-(84,2 \pm 1,6)$	19, 42
$\text{ZnCl}_2(\text{g}) + 2\text{DMA}(\text{g}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}(\text{g})$	-278,0	19
$\text{ZnCl}_2(\text{s}) = \text{ZnCl}_2(\text{g})$	149,0	38
$\text{DMA}(\text{l}) = \text{DMA}(\text{g})$	45,61	17

6. TESTE DE CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA

6.1 - Introdução

Como foi mencionado no capítulo 1, a intenção original deste trabalho é obter dados sobre a interação entre o cloreto de zinco e a DMA em DCE, considerado um solvente pouco solvatante (ver equações (5.7.3-5)). Como foi visto no capítulo anterior, os resultados obtidos não permitiram a obtenção de todas as grandezas termodinâmicas das equações (5.7.3-5). Isto se deve à inércia da dissolução do cloreto de zinco e ao comportamento não esperado do DCE como solvente deste haleto. Consequentemente, os dados obtidos apresentam grandes desvios (até quase 60%), e surge então, a necessidade de se testar estes dados, de verificar se são termodinamicamente consistentes para que se possa aproveitá-los (ou não) para os objetivos inicialmente delineados.

6.2 - Cálculo da "entalpia ácido-base em solução"

Com os dados obtidos é possível calcular a "entalpia ácido-base em solução", $\Delta_a H$, de acordo com a equação (5.6.1), e, assim, confrontar com o resultado obtido na secção 5.6. Para tal, será utilizado o ciclo da figura (6.2.1), do qual, pela lei de Hess⁴³, obtém-se a equação:

$$\Delta_a H = \Delta_r H - \Delta_d H(\text{ZnCl}_2) - 2\Delta_d H(\text{DMA}) + \Delta_d H(\text{ad2}) \quad (6.2.1)$$

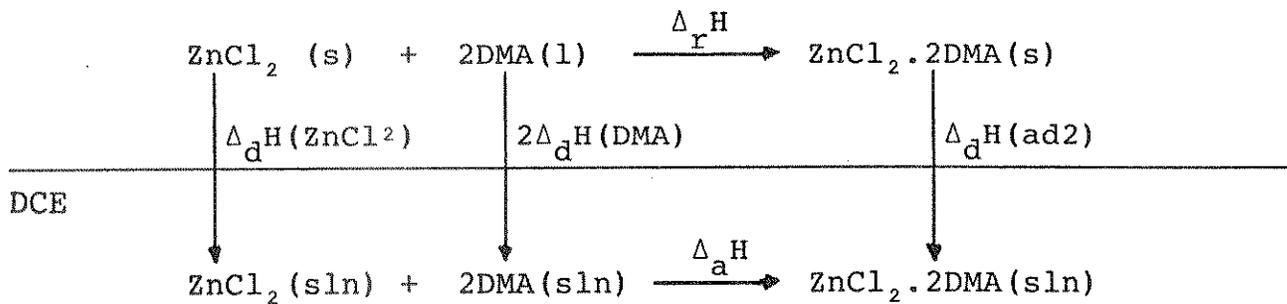


Figura (6.2.1) - Ciclo termoquímico para o cálculo de $\Delta_a H$. A linha horizontal representa uma fase líquida (DEC), e as setas verticais representam sempre um processo de dissolução nesta fase.

Todos os termos já foram anteriormente definidos, e a tabela (6.2.1) apresenta os respectivos valores numéricos desses termos, bem como o valor de $\Delta_a H$ calculado.

Tabela (6.2.1) - Cálculo de $\Delta_a H$

Reação	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$-(\text{ZnCl}_2 (\text{s}) + \infty\text{DCE} (\text{l}) = \text{ZnCl}_2 (\text{sln}))$	$-[-(38,1 \pm 6,8)]$
$-2(\text{DMA} (\text{l}) + \infty\text{DCE} (\text{l}) = \text{DMA} (\text{sln}))$	$-2[-(3,79 \pm 0,06)]$
$\text{ZnCl}_2 (\text{s}) + 2\text{DMA} (\text{l}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA} (\text{s})$	$-(84,2 \pm 1,6)$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA} (\text{s}) + \infty\text{DCE} (\text{l}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA} (\text{sln})$	$12,42 \pm 0,02$
$\text{ZnCl}_2 (\text{sln}) + 2\text{DMA} (\text{sln}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA} (\text{sln})$	$-(26,1 \pm 7,0)$

O valor de $\Delta_a H$ obtido experimentalmente, foi de $-(26,3 \pm 1,0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os resultados são concordantes, dentro do

erro experimental, porém o valor acima calculado deixa muito a desejar quanto à precisão. Pode-se então, concluir que estes dados são termodinamicamente consistentes.

Apesar de se utilizar os dados obtidos na dissolução do cloreto de zinco em DCE tanto no cálculo acima, como da determinação de $\Delta_a H$ na secção 5.6 (Q_{calc}), o restante dos dados são independentes e um erro de exatidão ou de método (erro sistemático) com certeza surgiria neste caso.

7. INTERAÇÃO SOLUTO-SOLVENTE E ALGUMAS CONSEQUÊNCIAS

7.1 - Introdução

Nesta secção, será apresentada uma descrição da termoquímica envolvendo o processo de dissolução de um soluto em um solvente, e das interações entre ambos. O objetivo é uma estimativa da $\Delta_{\text{sub}}H$ do aduto.

Na dissolução de uma pequena quantidade de soluto não-eletrólito num grande excesso de solvente, a entalpia de dissolução $\Delta_d H$ pode ser desdobrada em três termos^{44, 45}, os quais são mostrados no seguinte ciclo termoquímico da figura (7.1.1); pela lei de Hess:

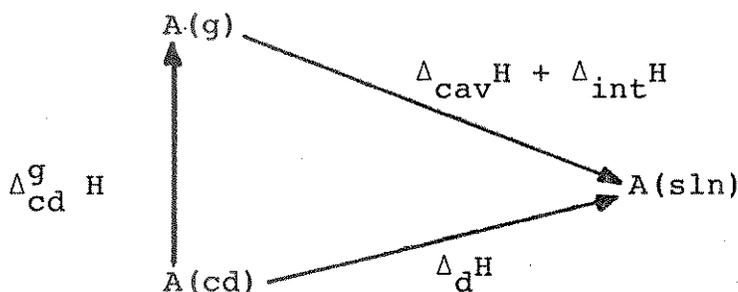


Figura (7.1.1) - Termoquímica da dissolução do soluto A em um solvente B.

$$\Delta_d H = \Delta_{\text{cd}}^g H + \Delta_{\text{cav}} H + \Delta_{\text{int}} H \quad (7.1.1)$$

Sendo $\Delta_{\text{cd}}^g H$ o termo correspondente a variação de entalpia padrão de

transição de fase condensada para a fase gasosa (sublimação ou vaporização), sendo que este termo corresponde à variação de entalpia na separação das moléculas de A, que estão na fase sólida ou líquida, para o estado gasoso ideal (moléculas sem interação), ($\Delta_{cd}^g H$ é um termo endotérmico). $\Delta_{cav} H$, o termo correspondente à variação de entalpia associada com a formação de 1 mol de cavidades no interior do solvente, as quais serão ocupadas por moléculas de A (uma molécula por cavidade), processo análogo à formação de uma bolha no interior do solvente ($\Delta_{cav} H$ é um termo endotérmico). $\Delta_{int} H$, o termo correspondente à variação de entalpia padrão de interação solvente-soluto, ou seja corresponde à interação de 1 mol de moléculas de A, cada qual já na cavidade, com as moléculas de B que formam as paredes desta cavidade ($\Delta_{int} H$ é um termo exotérmico).

7.2 - Descrição sobre o cálculo do termo de cavidade ($\Delta_{cav} H$) e do termo de interação soluto-solvente ($\Delta_{int} H$)

A avaliação de $\Delta_{cav} H$ pode ser feita de três maneiras diferentes, dependendo da grandeza física utilizada para caracterizar a energia de coesão do solvente. Esta energia de coesão pode ser caracterizada pela pressão interna do solvente⁴⁶, pela densidade de energia de coesão⁴⁷ ($\Delta_{vap} U/V$, sendo $\Delta_{vap} U$ a energia de vaporização do solvente e V o volume molar do solvente), ou pela tensão superficial do solvente⁴⁸. Nos dois primeiros casos, o termo de cavidade é proporcional ao volume da cavidade, e no último

caso, proporcional à superfície da cavidade. Segundo Moura Ramos et al.^{49,50}, uma boa estimativa de $\Delta_{\text{cav}}H$ é aquela na qual o cálculo é efetuado com base na tensão superficial do solvente, no volume da superfície de cavidade ($V^{2/3}$) e na $\Delta_{\text{vap}}H$ do solvente (para calibração do método). Neste cálculo leva-se em consideração dois dos parâmetros já mencionados, que são utilizados para se avaliar a energia da coesão. A expressão para $\Delta_{\text{cav}}H$ em função das grandezas físicas mencionadas foi proposta por Sinanoglu et al.⁴⁸, ou seja

$$\Delta_{\text{cav}}H/\text{J.mol}^{-1} = K.40,840 V^{2/3} \gamma \{1 - [T/\gamma] (\partial\gamma/\partial T) + (2T/3)\alpha\} \quad (7.2.1)$$

Sendo

$$K = 1 + [V_1/V]^{2/3} [K_1 - 1] \quad (7.2.2)$$

onde V_1 e V , os volumes molares do solvente e soluto respectivamente (expressos em unidades $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$), o coeficiente de expansão térmica do solvente (expresso em unidades $^{\circ}\text{C}^{-1}$), T a temperatura (expressa em unidades $^{\circ}\text{C}$), sendo K_1 , a constante específica do solvente, estimada a partir das equações (7.2.1) e (7.2.2), e considerando-se $V = V_1$ e $\Delta_{\text{cav}}H = \Delta_{\text{vap}}H$ do solvente⁴⁹. Recentemente, esta expressão foi testada para uma série de hidrocarbonetos saturados e insaturados em ciclohexano, dando uma excelente correlação entre $(\Delta_{\text{d}}H - \Delta_{\text{cd}}^{\text{g}}H)$ e $\Delta_{\text{cav}}H$, calculado pela expressão (7.2.1), admitindo-se e verificando-se que os termos $\Delta_{\text{int}}H$ fossem próximos

entre as diferentes espécies e o solvente⁵⁰.

No cálculo de $\Delta_{\text{cav}}H$, há que se determinar os volumes molares do solvente e dos solutos, o que pode ser feito através da densidade e da massa molar (V_M), ou por meio dos raios de Van der Waals (V_m). No primeiro caso, segundo Meyer⁵¹, teremos uma estimativa máxima, e no segundo, mínima. A correlação acima citada⁵⁰ mostrou-se melhor quando se utilizou V_m . A diferença nos valores calculados de $\Delta_{\text{cav}}H$ é da ordem de 4%, o que nos parece pouco relevante, aqui, neste caso. No cálculo de V_m foi considerada a estrutura da molécula como sendo semelhante a um elipsóide (no caso de ZnCl_2 , $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{DMA}$ e DMA), ou semelhante a um cilindro (no caso de $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$ e DCE), o qual foi depois aproximado a uma esfera de mesmo volume. Utilizou-se os raios tabelados por Bondi⁵², cujos valores são mostrados na tabela (7.2.1). Os valores de $\Delta_{\text{cav}}H$ calculados pela equação (7.2.1) estão na tabela (7.2.2.).

Tabela (7.2.1) - Valores estimados para os volumes molares das substâncias ZnCl_2 , DMA , $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{DMA}$ e

DCE a 298 K			
Substância	$V_M/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ (a)	$V_m/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ (b)	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ZnCl_2	46,83	44,3	$2,910^{15}$
DMA	93,02	85,8	$0,9366^{53}$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$	214,15	201,9	$1,45^{52}$
DCE	79,43	81,5	$1,2458^{53}$
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{DMA}$	-	172,2	-

(a) Estimado a partir da densidade (ρ)

(b) Estimado a partir do volume de Van de Waals, utilizando-se os raios tabelados por Bondi⁵².

A variação de entalpia de interação soluto-solvente ($\Delta_{\text{int}}H$) foi estimada a partir da equação (7.1.1), para o cloreto de zinco e DMA, e encontram-se na tabela (7.2.2). Os valores de $\Delta_{\text{d}}H$ utilizados no cálculo, que estão na mesma tabela, foram obtidos neste trabalho. Para estimativa do valor de $\Delta_{\text{sub}}H(\text{ad2})$, foi tomada como base a seguinte aproximação: $\Delta_{\text{int}}H(\text{ad2 em DCE}) = \Delta_{\text{int}}H(\text{DMA em DCE})$. Uma justificativa desta hipótese será apresentada mais adiante. A tabela (7.2.2) mostra, então, os valores das grandezas termoquímicas envolvidas no ciclo termoquímico, representado pela figura (7.1.1), para os solutos ZnCl_2 , DMA, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{DMA}$ e $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$ em DCE a 298 K.

Tabela (7.2.2.) - Dados termoquímicos para os solutos ZnCl_2 , DMA, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{DMA}$ e $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$ em DCE a 298 K.

	ZnCl_2	DMA	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$	$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{DMA}$
$\Delta_{\text{d}}H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-(38,1 \pm 6,8)$	$-(3,78 \pm 0,06)$	$12,42 \pm 0,02$	--
$\Delta_{\text{cd}}^g H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	149,0	45,61	40 ± 7 (a)	--
$\Delta H_{\text{cav}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	25,5	35,2	56,1	51,28
$\Delta H_{\text{int}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-212,6	-84,6	$-84,6$ (a)	vide texto

(a) Valor estimado (ver texto).

Note-se o valor, então calculado, de $\Delta_{\text{cd}}^g H = (40 \pm 7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o aduto.

Estas mesmas considerações podem ser aplicadas à espécie $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{DMA}$. Seu volume V_m foi estimado (vide tabela (7.2.1)) e

$\Delta_{\text{cav}}^{\text{H}}$, para esta espécie em DCE, foi também calculado (vide tabela (7.2.2)). O termo $\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}$, nesta espécie, pode ser estimado de três maneiras:

$$1^{\circ}) \Delta_{\text{int}}^{\text{H}}(\text{ad } 1) = \Delta_{\text{int}}^{\text{H}}(\text{DMA})$$

$$2^{\circ}) \Delta_{\text{int}}^{\text{H}}(\text{ad } 1) = \frac{1}{2}[\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}(\text{ZnCl}_2) + \Delta_{\text{int}}^{\text{H}}(\text{DMA})]$$

$$3^{\circ}) \Delta_{\text{int}}^{\text{H}}(\text{ad } 1) = [\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}(\text{ZnCl}_2) \times \Delta_{\text{int}}^{\text{H}}(\text{DMA})]^{1/2}$$

Os 2º e 3º casos, média aritmética e média geométrica, são possibilidades várias vezes utilizadas, quando se consideram interações de partículas^{54, 55}. Os valores de $\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}(\text{ad } 1)$ obtidos foram, respectivamente, -84,6, -148,6 e -134,1 kJ.mol⁻¹.

7.3 - Justificativa das Aproximações

Consideramos, aqui, que a $\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}$ do aduto em DCE fosse igual a da DMA, e que a espécie 1:1 (ZnCl₂.DMA) tivesse várias possibilidades de interação com o DCE. Isto se justifica pelo exame das estruturas dessas espécies e de seu comportamento funcional. O ZnCl₂ é um ácido de Lewis, um aceitador de elétrons, enquanto que a DMA é uma base ou um doador, e o solvente, DCE, pode distinguir ambos os comportamentos quando estas moléculas estão em seu interior. O DCE apresenta um leve caráter anfótero, tem uma capacidade doadora muito fraca (DN=2,9)⁵⁶, que está localizada nos átomos de cloro, e uma capacidade aceitadora também muito fraca (AN=16,7)⁵⁶, localizada nos hidrogênios. Tanto o ZnCl₂ como a DMA podem interagir com o DCE, sendo que a interação com o primeiro

deve ser mais intensa, conforme foi verificado.

Esta interação deve ser do cloro do DCE com o Zn; interações dos cloros, ligados ao zinco, com o hidrogênio não devem ser importantes. A nosso ver, as interações do DCE, tanto pelo Cl como pelo H, são "indiferentes" importando mais a intensidade energética da mesma. Ao se formar as espécies 1:1 ou 1:2, as capacidades doadoras e aceitadoras de cada uma são, agora, atenuadas e, conseqüentemente, as interações com o solvente irão diminuir. A molécula do aduto tem um centro fracamente doador (os átomos de Cl) e o restante, "visível" pelo solvente, são praticamente os grupos CH₃. A figura (7.3.1) pretende ilustrar estas afirmações:

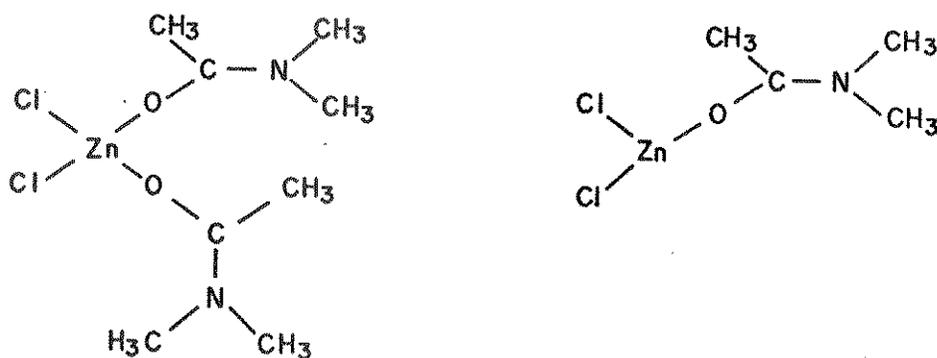


Figura (7.3.1) - Adutos de ZnCl₂ com uma e duas moléculas de DMA.

Em outras palavras, os momentos dipolares do cloreto de zinco e da DMA, capazes de interagir com as moléculas do DCE, ao formarem o aduto, são bastante atenuados, e o momento dipolar resultante não deve ser muito diferente da DMA.

No caso da espécie 1:1, a capacidade aceitadora do

cloreto de zinco não foi totalmente atenuada pela DMA, havendo ainda, inclusive, uma posição de coordenação livre no zinco. O solvente "vê" um centro ácido (no zinco) e os grupos CH_3 da DMA. Neste caso, a interação do cloro do DCE já deve ser bem menos intensa e pode-se esperar uma interação maior que com a espécie 1:2. Daí então se considerar na espécie 1:1 as três possibilidades.

8. A REAÇÃO ÁCIDO-BASE EM FASE GASOSA ($\Delta_g H$)

Com a estimativa de $\Delta_{\text{sub}} H$ (aduto) feita no capítulo 7, é possível calcular a entalpia de reação ácido-base em fase gasosa e também, usando a expressão (7.2.1), a entalpia para o caso da interação 1:1. Inicialmente será visto o caso 1:2. Ao ciclo termodinâmico da figura (8.1) pode-se aplicar a lei de Hess e obter:

$$\Delta_g H(\text{ad } 2) = \Delta H_1 + 2\Delta H_2 + \Delta_a H - \Delta H_3 \quad (8.1)$$

Os termos ΔH_1 , ΔH_2 e ΔH_3 correspondem ao processo de transferir a molécula em fase gasosa para a fase líquida do solvente (DCE).

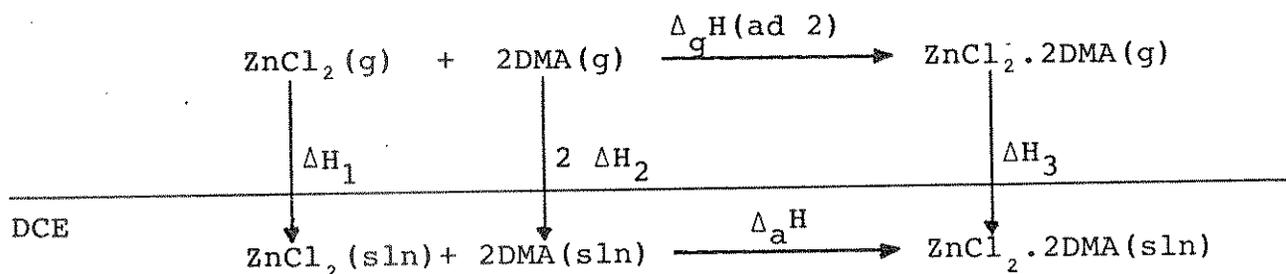


Figura (8.1) - Ciclo termodinâmico para o cálculo de $\Delta_g H(\text{ad } 2)$. A linha horizontal representa uma fase líquida (DCE) e as setas verticais representam sempre um processo de dissolução nesta fase.

Cada um desses termos vale $\Delta_d H - \Delta_{\text{cd}}^g H$ (vide secção 7.1). No caso do aduto onde não se conhece $\Delta_{\text{cd}}^g H$, $\Delta H_3 = \Delta_{\text{cav}} H + \Delta_{\text{int}} H$. A tabela (8.1) apresenta os dados utilizados no cálculo e o valor

de $\Delta_g H(\text{ad } 2)$ obtido.

Tabela (8.1) - Cálculo de $\Delta_g H(\text{ad } 2)$

Reação	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{ZnCl}_2(\text{g}) + \infty\text{DCE}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2(\text{sln}); \Delta_1 H$	$-(187,1 \pm 6,8)$
$2(\text{DMA}(\text{g}) + \infty\text{DCE}(\text{l}) = \text{DMA}(\text{sln})); \Delta_2 H$	$2(-49,4)$
$\text{ZnCl}_2(\text{sln}) + 2\text{DMA}(\text{sln}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}(\text{sln}); \Delta_a H$	$-(26,3 \pm 1,0)$
$-(\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}(\text{g}) + \infty\text{DCE}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}(\text{sln}); \Delta_3 H$	$-(-28,5)$
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
$\text{ZnCl}_2(\text{g}) + 2\text{DMA}(\text{g}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}(\text{g}); \Delta_g H(\text{ad } 2)$	$-(284 \pm 7)$

Pode-se comparar o valor anteriormente calculado de $-278 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, admitindo-se que $\Delta_{\text{cd}}^g H(\text{aduto}) = \Delta_{\text{cd}}^g H(\text{ligante})$, e verifica-se uma concordância destes dois valores, dentro do erro experimental. Uma estimativa do desvio de $\Delta_g H(\text{ad } 2)$ anteriormente calculado⁸ seria de aproximadamente $\pm 11 \text{ kJ/mol}$

Este mesmo cálculo pode ser feito para espécie 1:1. O ciclo utilizado seria semelhante ao anterior, como pode ser visto na figura (8.2). A lei de Hess permite escrever que

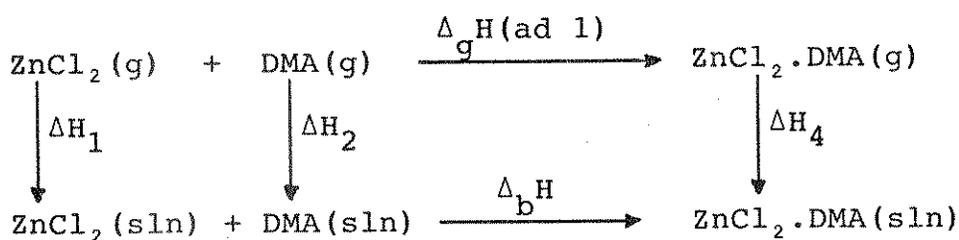


Figura (8.2) - Ciclo termoquímico para o cálculo de $\Delta_g H(\text{ad } 1)$.

$$\Delta_g H(\text{ad } 1) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta_b H - \Delta H_4 \quad (8.2)$$

Os termos têm o mesmo significado que o caso anterior. No caso de ΔH_4 , que pode ser calculado como $\Delta_{\text{cav}} H + \Delta_{\text{int}} H$, vai ser possível obter três valores, conforme visto na secção 7.2, devido às três estimativas de $\Delta_{\text{int}} H$. O cálculo de $\Delta_g H(\text{ad } 1)$ será feito com cada um desses valores. Na tabela (8.2) temos os dados e os cálculos.

Tabela (8.2) - Cálculo de $\Delta_g H(\text{ad } 1)$.

Reação	$\Delta H/\text{kJ.mol}^{-1}$
$\text{ZnCl}_2(\text{g}) + \infty\text{DCE}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2(\text{sln}); \Delta_1 H$	$-187,1 \pm 6,8$
$\text{DMA}(\text{g}) + \infty\text{DCE}(\text{l}) = \text{DMA}(\text{sln}); \Delta_2 H$	$-49,4$
$\text{ZnCl}_2(\text{sln}) + \text{DMA}(\text{sln}) = \text{ZnCl}_2.\text{DMA}(\text{sln}); \Delta_b H$	$(11,71 \pm 6,8)$
$-(\text{ZnCl}_2.\text{DMA}(\text{g}) + \infty\text{DCE}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2.\text{DMA}(\text{sln})); \Delta_4 H$	$-(-33,2)$
	$-(-88,7)$
	$-(77,3)$

$\text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{DMA}(\text{g}) = \text{ZnCl}_2.\text{DMA}(\text{g}); \Delta_g H(\text{ad } 1)$	$-(191 \pm 10)$
	$-(136 \pm 10)$
	$-(147 \pm 10)$

Pode-se comparar os valores de $\Delta_g H(\text{ad } 1)$ obtidos, com o valor de $\Delta_g H$ encontrado para o aduto $\text{ZnCl}_2.\text{DMF}$, que é de -201 kJ.mol^{-1} , considerando $\Delta_{\text{sub}} H(\text{aduto}) = \Delta_{\text{vap}} H(\text{ligante})$. A comparação é válida tendo em vista que $\Delta_g H(\text{ZnCl}_2.2\text{DMF}) = -278 \text{ kJ.mol}^{-1}$, valor igual

ao correspondente de DMA.

Também para este aduto considerando as hipóteses⁸:

$$\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}(\text{aduto}) = [n\Delta_{\text{cd}}^{\text{g}}\text{H}(\text{ligante}) + \Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}(\text{haletos})]/(n+1)$$

$$\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}(\text{aduto}) = \{[\Delta_{\text{cd}}^{\text{g}}\text{H}(\text{ligante})]^n \cdot (\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}(\text{haletos}))\}^{1/(n+1)}$$

tem-se $\Delta_{\text{g}}^{\text{H}}(\text{ad } 1) = -150$ e $-165 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.

Os valores de $\Delta_{\text{g}}^{\text{H}}(\text{ad } 1)$ calculados neste trabalho e os anteriormente calculados⁸ pela primeira dessas hipóteses citadas são os mais próximos (-191 e $-201 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente). Não é possível estimar os desvios em Δ_4^{H} , porém como o desvio em $\Delta_{\text{p}}^{\text{H}}$ e em Δ_1^{H} são grandes podemos estimar o desvio em $\Delta_{\text{g}}^{\text{H}}(\text{ad } 1)$ como da ordem de $\pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. O desvio desta grandeza anteriormente calculado⁸ foi de $\pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Não se pode dizer que estes valores de $\Delta_{\text{g}}^{\text{H}}$ sejam concordantes dentro do erro experimental, porém, dentro dos propósitos em mente, pode-se considerar que são bem próximos.

9. DISCUSSÃO FINAL E CONCLUSÕES

Tendo em vista os objetivos propostos, os resultados obtidos e as hipóteses feitas, pode-se, a guisa de conclusão, resumir este trabalho nos seguintes pontos:

- 1) Devido ao comportamento "inconveniente" do cloreto de zinco em DCE, não foi possível obter mais dados e com precisão maior. Com o conhecimento das constantes de equilíbrio e, conseqüentemente, das variações de entropia, seria possível ter-se um maior discernimento dos fenômenos que ocorrem neste meio.
- 2) O objetivo do trabalho era obter mais argumentos favoráveis (ou não) à hipótese de que a $\Delta_{\text{sub}}H(\text{aduto}) = \Delta_{\text{vap}}H(\text{ligante})$, o que permitiu então, calcular $\bar{D}(\text{MO})$ para adutos deste tipo, que é o termo de maior interesse. Como não se detectou o aduto em fase gasosa, a nosso ver, a única maneira de se chegar a $\bar{D}(\text{MO})$ é assumindo relações extra-termodinâmicas, como esta acima e como outras que foram feitas no decorrer deste trabalho. Se todo este conjunto de hipóteses convergirem para um mesmo ponto, significa que estas hipóteses estão corretas e todo o conjunto acaba por dar confiabilidade ao resultado. Convém lembrar que, neste trabalho, a hipótese feita foi a consideração de $\Delta H_{\text{int}}(\text{aduto}) = \Delta H_{\text{int}}(\text{DMA})$. A utilização da equação (7.2.1) não parece uma hipótese adicional mas, quando muito, um resultado, talvez, não muito preciso, tendo em vista que a mesma tem sido bem testada. As tabelas (9.1) e (9.2) resumem os resultados obtidos, e é difícil supor que as coisas não sejam desta maneira.

Tabela (9.1) - Estimativas de $\Delta_{\text{sub}}\text{H}(\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA})$

	$\Delta_{\text{sub}}\text{H}(\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Hipótese A ^(a)	45,6 ¹⁷
Calc.met.Sanderson	3 ± 11 ⁸
Hipótese F ^(b)	40 ± 7 ^(c)

(a) ver tabela (9.2)
 (b) ver tablea (9.2)
 (c) Calculado por $\Delta_{\text{sub}}\text{H} = \Delta_{\text{l}}\text{H} - \Delta_{\text{g}}\text{H}(\text{ad } 2)$

Tabela (9.2) - Estimativas de $\bar{D}(\text{ZnO})$

	$\bar{D}(\text{ZnO}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
<u>ZnCl₂ · 2DMA</u>	
Hipótese A ^(a)	139 ± 8 ⁸
Hipótese F ^(b)	142 ± 4
<u>ZnCl₂ · 2DMF</u>	
Hipótese A ^(a)	139 ± 8 ⁸
<u>ZnCl₂DMF</u>	
Hipótese A ^(a)	201 ± 7 ⁸
<u>ZnCl₂DMA</u>	
Hipótese F ^(b)	191 ± 10 ^(b)

(a) Hipótese A: $\Delta_{\text{sub}}\text{H}(\text{aduto}) = \Delta_{\text{vap}}\text{H}(\text{ligante})$
 (b) Hipótese F: $\Delta_{\text{int}}\text{H}(\text{aduto}) = \Delta_{\text{int}}\text{H}(\text{ligante})$

3) Observando-se os dados na tabela (9.1) verificou-se uma razoável concordância para os valores de $\Delta_{\text{sub}}\text{H}(\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA})$, calcula-

dos pelas hipóteses A e F. O valor obtido pelo cálculo com o método de Sanderson⁸ dá uma idéia apenas da ordem de grandeza de $\Delta_{\text{sub}}H(\text{aduto})$, ou seja, de que esta é muito baixa, o que de um certo modo vai de encontro aos outros dois resultados e o comportamento já descrito para este aduto. Observando-se também os dados da tabela (9.2) encontra-se boa concordância para os valores de $\bar{D}(\text{ZnO})$ para o $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$, cujos valores estão contidos na faixa de 132 a 161 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (faixa de valores referente à energia de dissociação da ligação ZnO, em compostos 1:2 apresentado na literatura⁸) resultando num valor médio (146 ± 10) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (média \pm desvio padrão da média). Nesta mesma tabela verificou-se também, uma razoável concordância para os valores de $\bar{D}(\text{ZnO})$ para compostos de estequiometria 1:1. Então com base nas estimativas mostradas nas tabelas (9.1) e (9.2), nos leva a crer que as hipóteses A e F são viáveis.

Portanto, com base nos argumentos citados em 1), 2) e 3), é nossa crença que os dados obtidos, neste trabalho, apesar de não terem o rigor desejável, contribuem para o objetivo proposto, pelo menos de forma qualitativa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units; Pure Appl. Chem. (1982) 54, 1239.
- ² Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units; J. Chem. Thermodynamics (1982) 14, 805.
- ³ W.B. Jensen, "The Lewis acid-base concepts", Wiley-Interscience Publication, New York (1980).
- ⁴ I. Lindqvist, "Inorganic adducts molecules of oxo-compounds", Springer-Verlag, Berlin (1963).
- ⁵ H. Rheinboldt; Z. Angew. Chem. (1962) 39, 765.
- ⁶ W.B. Jensen, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction", Plenum Press, New York (1978).
- ⁷ J.A.M. Simões; Rev. Port. Quím. (1982) 24, 191.
- ⁸ A.P. Chagas, "Termoquímica dos Adutos formados por Haletos da Família do Zinco e algumas Bases Orgânicas com grupo PO ou CO". Tese de Livre-Docência, IQ-UNICAMP (1986).
- ⁹ C.T. Mortimer, "Reaction Heats and Bond Strengths", Pergamon Press, Oxford (1962).
- ¹⁰ R.S. Drago, N.A. Matwiyoff; "Acids and Bases", Rayton Education Company, Massachusetts (1968).
- ¹¹ J.D. Cox, G. Pilcher; "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London (1970).
- ¹² R.T. Hamilton, J.A.V. Butler; J. Chem. Soc. (1932), 2283.
- ¹³ H.A. Flaschka, "EDTA Titration, An Introduction to Theory and Practice", Pergamon Press, 2nd. ed., Oxford (1967).

- ¹⁴ S. Sugden, J. Chem. Soc. (1933), 768.
- ¹⁵ R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", 53rd ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland (1972-1973).
- ¹⁶ C.D. Schmulbach, R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc. (1960) 82, 4484.
- ¹⁷ R. Gopal, S.A. Fizvi, J. Indian Chem. Soc. (1968) 45, 13.
- ¹⁸ W.E. Bull, S.K. Madan, J.E. Willis, Inorg. Chem. (1963) 2, 303.
- ¹⁹ J.A. Simoni, "Termoquímica dos Adutos entre N,N-Dimetilacetamida e Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II)". Tese de Mestrado. IQ-UNICAMP (1978).
- ²⁰ Manual do Sistema Calorimétrico LKB-8700, LKB Produkter AB Bromma, Suécia.
- ²¹ R.A. Jorge, "Termoquímica dos Adutos entre Trifenilfosfinóxido e Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II)". Tese de Mestrado. IQ-UNICAMP (1976).
- ²² P.L.O. Volpe, "Estudo Termodinâmico da Interação de Íons Lantanídeos(III) e ânion Cloreto em N,N-Dimetilacetamida". Tese de Doutorado. IQ-UNICAMP (1978).
- ²³ I. Wadsö, Science Tools (1966) 13, 33.
- ²⁴ D.J. Eatough, J.J. Christensen, R.M. Izatt, "Experiments in Thermometric and Titration Calorimetry", Bringham Young University Press, Provo, Utah (1978).
- ²⁵ 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 and Appl. Chem. (1974) 40, 392.
- ²⁶ G.L. Squires, "Practical Physics", McGraw-Hill, London (1968).

- ²⁷ J.L. Curnutt, Ph.D. Thesis, University of Nebraska (1968), citada em³³.
- ²⁸ S.R. Gunn; J. Chem. Thermodynamics (1970) 2, 535.
- ²⁹ J.O. Hill, G. Öjelund, I. Wadsö; J. Chem. Thermodynamics (1969) 1, 111.
- ³⁰ R.J. Irving, I. Wadsö, Acta Chem. Scand. (1964) 18, 195.
- ³¹ G. Öjelund, I. Wadsö, Acta Chem. Scand. (1967) 21, 1838.
- ³² S. Sunner, I. Wadsö, Science Tools (1966) 13, 1.
- ³³ C.E. Vanderzee, D.L. King, J. Chem. Thermodynamics (1972) 4, 675.
- ³⁴ S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics (1971) 3, 19.
- ³⁵ Y. Suda, T. Morimoto; Langmuir (1985) 1, 544.
- ³⁶ R.A. Jorge, C. Airoidi, A.P. Chagas, J. Chem. Dalton Trans. (1978), 1102.
- ³⁷ M.L. McGlashan, "Chemical Thermodynamics", Academic Press, London (1979).
- ³⁸ D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halow, S.M. Bailey, R.H. Schumm, "Selected values of thermodynamic properties- Technical Note 270-3". National Bureau of Standards: Washington DC, 1968-9.
- ³⁹ G. Olofsson, I. Olofsson, J. Am. Chem. Soc. (1973) 95, 7231.
- ⁴⁰ H. Fujiwara, H. Arakawa, S. Murata, I. Ohtaku, M. Ishii, Y. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. (1987) 60, 457.
- ⁴¹ V. Gutman, "Coordenation Chemistry in non-aqueous Solutions", Springer Verlag, New York (1968).
- ⁴² J.A. Simoni, A.P. Chagas, C. Airoidi, J. Chem. Soc. Dalton

- trans. (1980), 156.
- ⁴³ E.A. Guggenheim, "Elements of Chemical Thermodynamics" 2nd. ed., The Royal Institute of Chemistry (London) (1970).
- ⁴⁴ J.J. Moura Ramos, M.L. Stien, J. Reisse, Chem. Phys. Letters (1976) 42, 372.
- ⁴⁵ G. Tammann, Z. Anorg. Allg. Chem. (1976) 158, 17; (1930) 194, 159.
- ⁴⁶ E.A. Moelwyn-Hughes, "The chemical statics and kinetics of solutions" (Academic Press, New York, 1971) p. 509.
- ⁴⁷ H. Eyring, J. Chem. Phys. (1936) 4, 283.
- ⁴⁸ T. Halicioglu, O. Sinanoglu, Ann. NY Acad. Sci. (1968) 159, 308.
- ⁴⁹ J.J. Moura Ramos, M.L. Stien, J. Reisse, J. Chem. Research (M) (1977), 0655-0677.
- ⁵⁰ M.M.A.C. de S. Dionísio, M.H. Viegas, J.A.M. Simões, "Contribuição para o Desenvolvimento de Métodos de Estimativa de Entalpias de Sublimação", Relatório de Estágio, Faculdade de Ciência de Lisboa, Lisboa (1987).
- ⁵¹ A.Y. Meyer, Chem. Soc. Rev. (1986) 15, 449.
- ⁵² A. Bondi, J. Phys. Chem. (1964) 68, 441.
- ⁵³ J.A. Riddick, W.B. Bunger, "Organic Solvent" (Techniques of Chemistry, vol. III) 3rd. ed. Wiley-Interscience N.Y. (1970).
- ⁵⁴ L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond", 3rd. ed. Oxford e IBH Publishing Co., Calcutta (1967).
- ⁵⁵ J.H. Hildebrand, R.L. Scott, "The Solubility of Nonelectrolytes" 3rd. ed., Dover Publications, Inc., New York (1964).
- ⁵⁶ R. Schmid; J. Solution Chem. (1983) 12, 135.
- ⁵⁷ H. Benesi, J.H. Hildebrand, Ibid. (1948) 70, 3978.

ERRATA

* A contar de baixo para cima.

Página	Linha	onde se lê	leia-se
v	2	... no adutos nos adutos ...
vii	9	n	r
vii	9	..., 1 = reticular,; 1 = reticular; ...
1	1 e 2	... Química de adutos Química dos adu- tos ...
1	11	... $\Delta_{\text{sub}}H(\text{aduto})=$ $\Delta_{\text{vap}}H(\text{ligante})$ $\Delta_{\text{sub}}H(\text{aduto}) =$ $\Delta_{\text{vap}}H(\text{ligante})^8$.
4	16	... espécies espécie ...
6	8	... Waals".	... Waals).
10	5*	... P ₂ O ₂ P ₂ O ₅ ...
17	4	... experiências especificações ...
19	3*	... aclibação calibração ...
22	2*	... exemplificar simplificar ...
23	2*	... [ZnCl ²] [ZnCl ₂] ...
24	1*	... (6.2.1) (5.3.1) ...
24	12	... $\Delta_{\text{d}}H(1)(\text{ZnCl}_2, \text{DCE}), \dots$... $\Delta_{\text{d}}H(\text{ZnCl}_2), \dots$
27	abscissa do gráfico	... $(n_{\text{t}} - n_{\text{s}})(\text{ZnCl}_2) \cdot 10^4 /$ mol	... $(n_{\text{t}} - n_{\text{s}})(\text{ZnCl}_2) \cdot 10^5 /$ mol
26	3 e 4	suprimir: "n _s = quantidade de ZnCl ₂ (s) que se dis- solve em DCE(1),"	
29	11*	... $\mu^{\ominus}(\text{sln}) = -(250,07 \pm 0,02)$ kJ/mol.	... $\mu^{\ominus}(\text{sln}) = -(350,07 \pm$ 0,02)kJ/mol.
31	8	... calotimétrica calorimétrica ...
33	3	... utilizando-se as ex- pressões já descritas na secção 5.3, utilizando-se o mé- todo dos mínimos quadra- dos ²⁶ e a equação (4.2), ...
34	3	Neste processo não se observa, no final de ca- da experimento, a pre- sença de cloreto de zin- co sólido.	Neste processo, repre- sentado pela equação (5.6.2) não se observa, no final de cada experi- mento, a presença do cloreto do zinco sólido. $\text{ZnCl}_2(\text{s}) + 2\text{DMA}(\text{sln}) =$ $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}(\text{sln});$ $\Delta_{\text{a}}^{\ominus}H(5.6.2).$

Página	Linha	onde se lê	leia-se
34	7	... (Q_{corr}) ($Q_{\text{corr}} = n(\text{ad } 2) \Delta_a H$)
34	11	... equação (5.6.1) equação (5.6.2) ...
35	1	... solução 2% solução 5% ...
36	11	... a constante de formação de uma certa quantidade de C a constante de formação de C. Quando se forma uma certa quantidade de C...
37	10	... K_1 K_2 ...
40	na fig. (5.7.1)	... titula titulada ...
46	2	... $K^\ominus = 26,7 \pm 0,7; \dots$... $K^\ominus = 26,7 \pm 0,7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}; \dots$
47	Tab. (5.8.1)	... $-(3,79 \pm 0,06)$... $-(3,78 \pm 0,06) \dots$
53	2	... Moura Ramos et al. ^{49, 50} Moura Ramos et al. ⁴⁹ e Dionísio et al. ⁵⁰ ...
53	9*	... o coeficiente de expansão γ tensão superficial do solvente (expresso em unidades dina. cm^{-1}), α o coeficiente de expansão ...
60	2	... $-278 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \dots$... $-278 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^{19, 42} , ...
64	Tab. (9.1)	(c) calculado por $\Delta_{\text{sub}} H = \Delta_1 H + \Delta_g H$ (ad 2)	(c) calculada pela equação (7.1.1).
9	4*	... caracterização...	... determinação...
15	1*	... pressioanda...	... pressionada...
69	1*	... Hildbrand, Ibid...	... Hildebrand, J. Am. Chem. Soc.