

TERMOQUÍMICA
DE
DERIVADOS BIS-CICLOPENTADIENILO DE TITÂNIO, MOLIBDÊNIO
E TUNGSTÊNIO

Por

MANUEL EDUARDO RIBEIRO MINAS DA PIEDADE

Tese a submeter para provas de
doutoramento em Engenharia Química

Departamento de Engenharia Química
Instituto Superior Técnico
Universidade Técnica de Lisboa

Lisboa, Outubro de 1988

Aos meus Pais, à Fátima e ao João

ÍNDICE GERAL

| | Pág. |
|---|-------|
| ÍNDICE DE TABELAS | vi |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xi |
| AGRADECIMENTOS | xiv |
| RESUMO | xviii |
| ABSTRACT | xx |
| UNIDADES, CONSTANTES E ABREVIATURAS | xxi |
| | |
| PREÂMBULO | 1 |
| | |
| 1 - INTRODUÇÃO | 4 |
| 1.1 - Energética de espécies organometálicas dos elementos de transição | 5 |
| 1.2 - Aspectos experimentais | 6 |
| 1.3 - Importância dos estudos energéticos de es- pécies organometálicas | 12 |
| 1.3.1 - Energética e estrutura: a "força" das ligações químicas em compostos de metais de transição | 13 |
| 1.3.2 - O uso de dados energéticos experi- mentais na discussão da natureza da ligação química | 25 |

| | Pág. |
|--|------|
| 1.3.3 - Discussão de mecanismos reaccionais e previsão de reactividades | 27 |
| 2 - PARTE EXPERIMENTAL | 34 |
| 2.1 - Reagentes | 35 |
| 2.1.1 - Síntese, purificação e caracteriza- ção dos complexos organometálicos | 35 |
| 2.1.2 - Ligandos e reagentes auxiliares | 40 |
| 2.1.3 - Soluções usadas em calorimetria de solução-reacção | 42 |
| 2.2 - Célula de Knudsen | 46 |
| 2.2.1 - Considerações gerais | 47 |
| 2.2.2 - Descrição | 52 |
| 2.2.3 - Modo de funcionamento | 57 |
| 2.2.4 - Testes | 62 |
| 2.3 - Calorímetros | 73 |
| 2.3.1 - Considerações gerais | 73 |
| 2.3.2 - Calorímetro de combustão | 75 |
| A) Descrição | 76 |
| B) Calibração | 85 |
| C) Resumo de uma experiência com o $W(Cp)_2 Cl_2$ | 89 |

| | Pág. |
|--|------|
| D) Experiência comparativa com o óleo de parafina | 94 |
| 2.3.3 - Calorímetros de solução-reacção | 94 |
| A) Calorímetro A | 95 |
| Descrição | 95 |
| Modo de funcionamento | 102 |
| Testes | 104 |
| B) Calorímetro B | 109 |
| C) Ampolas usadas em calorimetria de solução-reacção e seu modo de enchimento | 111 |
| D) identificação dos gases formados em algumas experiências de calorimetria de solução-reacção por cromatografia gás-líquido | 114 |
| 3 - RESULTADOS | 122 |
| 3.1 - Resultados da célula de Knudsen | 123 |
| 3.2 - Resultados de calorimetria de combustão | 131 |
| 3.3 - Resultados de calorimetria de solução-reacção | 141 |
| 3.3.1 - $W(Cp)_2(H)I + I_2$ | 142 |
| 3.3.2 - $Ti(Cp)_2(C_6H_5N=NC_6H_5) + I_2$ | 147 |

| | Pág. |
|--|---------|
| 3.3.3 - $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5) + \text{I}_2$ | 155 |
| 3.3.4 - $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_2\text{H}_4) + \text{I}_2$ | 157 |
| 3.3.5 - $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5) + \text{I}_2$ | 160 |
| 3.3.6 - $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{HCl}$ | 163 |
| 3.3.7 - $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{n-C}_4\text{H}_9)_2 + \text{HCl}$ | 168 |
| 3.3.8 - Entalpia de formação das soluções | |
| HCl:5.11 éter isopropílico (1.34 M) | |
| e HCl:5.35 éter isopropílico (1.28 M) | 171 |
| 4 - DISCUSSÃO | 178 |
| 4.1 - Considerações gerais | 179 |
| 4.2 - Método de cálculo de entalpias de ligação em complexos do tipo bis-ciclopentadienilo | 181 |
| 4.3 - Entalpias de ligação no complexo $\text{W}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$. Energética das ligações metal-Cp e metal- -halogênio em complexos do tipo bis-ciclo- pentadienilo | 194 |
| 4.4 - Energética das ligações W-H e W-I no complexo $\text{W}(\text{Cp})_2(\text{H})\text{I}$ | 204 |
| 4.5 - Energética das ligações titânio-azobenzeno e molibdênio-azobenzeno em complexos do tipo bis-ciclopentadienilo | 213 |

| | Pág. |
|---|------|
| 4.6 - Energética da ligação Mo-C em complexos do tipo bis-ciclopentadienilo | 222 |
| 5 - APÊNDICES | 240 |
| 5.1 - Determinação de entalpias de sublimação padrão pelo método de Knudsen | 241 |
| 5.2 - Cálculo de ΔT_{ad} | 254 |
| 5.3 - Correções de Washburn para o $W(Cp)_2Cl_2$ | 272 |
| 5.4 - Valores auxiliares | 312 |
| 6 - REFERÊNCIAS E NOTAS | 315 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | Pág. |
|---|------|
| Tabela 1.1 - Entalpias de dissociação médias em alguns alquilos homolépticos de metais de transição e elementos representativos | 14 |
| Tabela 1.2 - Termodinâmica da inserção de CO em ligações metal-carbono | 33 |
| Tabela 2.1 - Pressões de vapor do ferroceno | 63 |
| Tabela 2.2 - Pressões de vapor do ferroceno | 64 |
| Tabela 2.3 - Pressões de vapor do ferroceno | 64 |
| Tabela 2.4 - Pressões de vapor de "equilíbrio" e coeficientes de condensação do ferroceno | 68 |
| Tabela 2.5 - Entalpia de sublimação do ferroceno a 298.15 K | 72 |
| Tabela 2.6 - Entalpia da reacção do THAM com HCl 0.1 M | 105 |
| Tabela 2.7 - Resultados obtidos com o calorímetro A para a reacção do THAM com HCl 0.1 M | 106 |
| Tabela 2.8 - Equivalente energético do calorímetro A contendo água | 108 |
| Tabela 2.9 - Equivalente energético do calorímetro A contendo éter isopropílico | 109 |

| | Pág. |
|---|------|
| Tabela 3.1 - Pressões de vapor do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ em função da temperatura | 125 |
| Tabela 3.2 - Pressões de vapor do difenilacetileno em função da temperatura | 128 |
| Tabela 3.3 - Pressões de vapor do difenilacetileno em função da temperatura | 128 |
| Tabela 3.4 - Entalpias de sublimação ou de vaporização de alguns compostos orgânicos | 132 |
| Tabela 3.5 - Combustão do óleo de parafina | 134 |
| Tabela 3.6 - Combustão do $\text{W}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ | 136 |
| Tabela 3.7 - Resultados da reacção $\text{W}(\text{Cp})_2(\text{H})\text{I} + \text{I}_2$ | 144 |
| Tabela 3.8 - Dissolução do trans-azobenzeno em tolueno contendo I_2 e $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{I}_2$ | 150 |
| Tabela 3.9 - Dissolução do $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{I}_2$ em tolueno contendo I_2 | 150 |
| Tabela 3.10 - Resultados da reacção $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5) + \text{I}_2$ | 152 |
| Tabela 3.11 - Resultados da reacção $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5) + \text{I}_2$ | 156 |
| Tabela 3.12 - Dissolução do trans-azobenzeno em tolueno contendo I_2 e $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{I}_2$ | 156 |

| | Pág. |
|--|------|
| Tabela 3.13 - Doseamento do etileno | 159 |
| Tabela 3.14 - Resultados da reacção | |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_4) + \text{I}_2$ | 159 |
| Tabela 3.15 - Resultados da reacção | |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5) + \text{I}_2$ | 162 |
| Tabela 3.16 - Dissolução do difenilacetileno em tolueno | |
| contendo I_2 e $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{I}_2$ | 163 |
| Tabela 3.17 - Resultados da reacção | |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{HCl}$ | 164 |
| Tabela 3.18 - Dissolução do éter isopropílico (quantidade estequiométrica) em $\text{HCl}:5.11\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ | 166 |
| Tabela 3.19 - Dissolução do éter isopropílico em $\text{HCl}:5.11\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ (valor usado na presente tese) | 166 |
| Tabela 3.20 - Verificação de que a entalpia de dissolução do $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ no meio reaccional é nula | 167 |
| Tabela 3.21 - resultados da reacção | |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2 + \text{HCl}$ | 170 |
| Tabela 3.22 - Resultados da reacção $\text{HCl}:5.11$ éter isopropílico (1.34 M) + $\text{NaOH}:114\text{H}_2\text{O}$ (4.8 M) | 173 |
| Tabela 3.23 - Dissolução de H_2O em $\text{NaOH}:11.4\text{H}_2\text{O}$ | 173 |

| | Pág. |
|--|------|
| Tabela 3.24 - Dissolução de NaCl em NaOH:11.4H ₂ O diluída com H ₂ O | 174 |
| Tabela 3.25 - Dissolução do éter isopropílico em NaOH:11.4H ₂ O diluído com H ₂ O e contendo NaCl | 174 |
| Tabela 3.26 - Resultados da reacção HCl:5.35 éter isopropílico (1.28 M) + NaOH:11.4H ₂ O (4.8 M) | 176 |
| Tabela 3.27 - Reacção da solução de HCl:5.11 éter isopropílico (1.34 M) + NaOH:11.4H ₂ O (4.8 M) usando ampolas parcialmente cheias com a solução ácida | 177 |
| | |
| Tabela 4.1 - Entalpias de formação padrão dos complexos estudados | 180 |
| Tabela 4.2 - Dados estruturais para alguns complexos Ti(Cp) ₂ L _n | 189 |
| Tabela 4.3 - Dados estruturais para alguns complexos M(Cp) ₂ L _n de molibdénio e tungsténio | 190 |
| Tabela 4.4 - Entalpias de ligação metal-Cp e metal-halogénio | 196 |
| Tabela 4.5 - Entalpias de formação de complexos halogenetos do tipo bis-ciclopentadienilo | 197 |

| | Pág. |
|--|------|
| Tabela 4.6 - Entalpias de dissociação parciais nos complexos $Ti(Cp)_2Cl_2$ e $Mo(Cp)_2Cl_2$ | 203 |
| Tabela 4.7 - Entalpias de dissociação parciais W-H e W-I nos complexos $W(Cp)_2(H)I$, $W(Cp)_2H_2$ e $W(Cp)_2I_2$ | 210 |
| Tabela 4.8 - Entalpias de ligação metal-azoto em complexos do tipo bis-ciclopentadienilo | 216 |
| Tabela 4.9 - Entalpias de ligação molibdénio-carbono e molibdénio-hidrogénio em complexos bis-ciclopentadienilo | 226 |
| | |
| Tabela 5.1 - Entalpias de formação vaporização ou sublimação | 312 |
| Tabela 5.2 - Entropias | 314 |
| Tabela 5.3 - Energias de reorganização dos fragmentos $M(Cp)_2$ | 314 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 1.1 - Variação da entalpia de dissociação $D(X-R)$ em função da entalpia de formação do radical R (X= H, CH_3 , Mn; R= CH_3 , C_6H_5 , $CH_2C_6H_5$, CHO, $COCH_3$ e COC_6H_5) | 31 |
| Figura 2.1 - Tubo de Schlenk usado na síntese do $Ti(Cp)_2(C_6H_5N=NC_6H_5)$ | 37 |
| Figura 2.2 - Montagem usada na preparação das soluções de ácido clorídrico em éter isopropílico | 43 |
| Figura 2.3 - Bureta-Schlenk | 45 |
| Figura 2.4 - Célula de Knudsen | 53 |
| Figura 2.5 - Furos da célula de Knudsen fotografados ao microscópio | 54 |
| Figura 2.6 - Esquema geral do sistema para medida de entalpias de sublimação | 56 |
| Figura 2.7 - Célula de Knudsen no interior do tubo de Schlenk | 58 |
| Figura 2.8 - Ferramentas para manuseamento da célula de Knudsen no interior da câmara de vácuo | 60 |
| Figura 2.9 - Pressões de vapor do ferroceno obtidas com diferentes furos | 66 |

| | Pág. |
|---|------|
| Figura 2.10 - Pressões de vapor de equilíbrio estimadas pela equação 2.20; resultados experimentais de Kruif e de Edwards e Kington | 70 |
| Figura 2.11 - Bomba de combustão | 77 |
| Figura 2.12 - Vaso calorimétrico visto de frente | 80 |
| Figura 2.13 - Vaso calorimétrico visto de perfil | 81 |
| Figura 2.14 - Banho termostático | 82 |
| Figura 2.15 - Linha de oxigénio | 86 |
| Figura 2.16 - Calorímetro A | 96 |
| Figura 2.17 - Esquema do circuito de calibração | 100 |
| Figura 2.18 - Esquema do interruptor temporizado | 101 |
| Figura 2.19 - Calorímetro B | 110 |
| Figura 2.20 - Ampolas usadas em calorimetria de solução-reacção | 111 |
| Figura 2.21 - Montagem para enchimento de ampolas | 113 |
| Figura 2.22 - Montagem utilizada nos doseamentos por cromatografia gás-líquido | 116 |
| Figura 3.1 - Pressões de vapor do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 126 |
| Figura 3.2 - Pressões de vapor do difenilacetileno obtidas com furos diferentes | 129 |

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 4.1 - Energia total do fragmento $M(Cp)_2$ em função do ângulo Cp-M-Cp | 188 |
| Figura 4.2 - Variação de $\Delta H_{f m}^{\circ} [M(Cp)_2 X_2, cr]$ em função de $\Delta H_{f m}^{\circ} [HX, g]$ | 201 |
| Figura 4.3 - Geometria do fragmento $M(Cp)_2 Cl$ | 203 |
| Figura 4.4 - Estrutura do $Ti(Cp)_2 (C_6H_5)_2 N=NC_6H_5$ | 218 |
| Figura 4.5 - Estrutura do $Mo(Cp)_2 (n-C_4H_9)_2$ | 228 |
| Figura 4.6 - Estrutura do $Mo(Cp)_2 (C_6H_5)_2 C\equiv CC_6H_5$ | 229 |
| Figura 4.7 - Variação da entalpia de formação padrão dos complexos $Mo(Cp)_2 R_2$ ($R=CH_3, C_2H_5,$ $n-C_4H_9$) como número N de átomos de carbono da cadeia R | 236 |
| Figura 5.1 - Curva temperatura-tempo característica de uma reacção exotérmica num calorímetro isoperibol | 256 |
| Figura 5.2 - Correções de Washburn para o estado inicial | 301 |
| Figura 5.3 - Correções de Washburn para o estado final | 302 |

AGRADECIMENTOS

A concretização desta tese representa o corolário de alguns anos de trabalho, durante os quais contei com o apoio de várias pessoas e instituições, a que desejo exprimir aqui o meu reconhecimento.

O estudo do sistema $W(Cp)_2Cl_2$ foi efectuado no Chemistry Department da Universidade de Manchester, sob a supervisão do Dr. Geoffrey Pilcher, de quem recebi grande parte da minha formação em calorimetria de combustão. Por isso, e pela ajuda pronta que me tem dispensado em muitas outras ocasiões são-lhe devidos os meus agradecimentos. Nestas experiências colaborou também Shaofeng Li, do Instituto de Metrologia de Pequim, cuja competência e empenhamento permitiram rentabilizar extraordinariamente o tempo disponível durante a minha estadia em Manchester.

A restante fracção do trabalho foi executada no Centro de Química Estrutural do Complexo I (INIC) e no Departamento de Química do Instituto Superior Técnico. Nos S.A.I.D. do Complexo I foi particularmente importante a contribuição dos Srs. Carlos Nuno e Alberto Ribeiro, da Secção de Vidro. Destaco ainda o Sr. Henrique Nuno, da Secção de Desenho, que elaborou os planos da

célula de Knudsen e do calorímetro A, bem como as ilustrações incluídas na presente tese; os Srs. Carlos Pinheiro e José Moreira, da Secção de Mecânica, responsáveis pela construção da célula de Knudsen e da cabeça do calorímetro A.

Desejo agradecer ao Eng. Fernando Matos do grupo de Biofísica Molecular o traçado dos espectros de R.M.N., ao Sr. Luis Vieira as análises elementares CHN e ao Sr. Lemos do Instituto Gulbenkian da Ciência as fotografias dos furos da célula de Knudsen.

O trabalho de dactilografia esteve a cargo de Fernanda Serrenho e Ana Teresa do Centro de Análise e Processamento de Sinais.

Na montagem e teste da célula de Knudsen colaborou o Eng. Hermínio Diogo, que foi também o meu braço direito... e às vezes esquerdo, na revisão das provas de dactilografia da presente tese. Sob a supervisão da Dra. M.J. Calhorda, o Eng. Adelino Galvão obteve muitos dos resultados de cálculos teóricos que utilizei no Capítulo 4 e, sob a supervisão da Dra. M.A.A.F.C.T. Carrondo, resolveu a estrutura de raios X do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$, também incluída nesse capítulo.

Devo ao Dr. Fernando Pina a minha iniciação à química preparativa, "actividade" que ocupou uma fracção considerável do tempo dispendido com trabalho laboratorial. Neste âmbito,

foi particularmente importante o apoio do Dr. C. Romão, que entre muitas outras coisas projectou as sínteses do dietilo e do dibutilo de molibdénio.

No Instituto Superior Técnico, agradeço ao Prof. Amaral Fortes e à Eng^ã Emília Rosa, do Departamento de Metalurgia, pela assistência na utilização do microscópio metalúrgico durante a medição das áreas dos furos da célula de Knudsen. Foi também importante a dedicação dos Srs. Sérgio Cardoso e José Pinheiro, funcionários das Secções de Química-Física e Química Inorgânica, na manutenção do Laboratório de Calorimetria.

O Projecto de Termoquímica, no âmbito do qual esta tese se enquadra, tem sido apoiado pela Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica, que por intermédio de um contrato de Investigação financiou, em grande parte, a construção do calorímetro de solução-reacção e da célula de Knudsen e, pelo Instituto Nacional de Investigação Científica através das verbas concedidas à Linha II do Centro de Química Estrutural. Agradeço ainda ao INIC o subsídio concedido para elaboração da presente tese e a bolsa de curta duração que me foi atribuída para a deslocação a Inglaterra no ano de 1986. As despesas com as viagens durante esta deslocação foram suportadas pelo British Council através do programa "Collaborative Link Projects".

Aos meus colegas do centro de Química Estrutural, em particular aos da Linha II, quero expressar a minha amizade e o meu reconhecimento pela colaboração prestada e pelo ambiente de trabalho que me proporcionaram.

Agradeço à minha família, e sobretudo à Fátima, toda a ajuda e compreensão demonstradas, indispensáveis para a realização deste trabalho.

Finalmente, estou reconhecido aos meus supervisores Prof. A.R. Dias e Dr. J.A. Martinho Simões pelos incentivos, as ideias e as críticas com que contribuíram para enriquecer a presente tese.

M.E.M.P.

Lisboa, Outubro de 1988

RESUMO

Determinou-se a entalpia de formação padrão do complexo $W(Cp)_2Cl_2$ por calorimetria de combustão de bomba rotativa.

Recorrendo a calorimetria de solução-reacção obtiveram-se as entalpias de formação padrão dos seguintes compostos: $W(Cp)_2(H)I$, $Ti(Cp)_2(C_6H_5N=NC_6H_5)$, $Mo(Cp)_2(C_6H_5N=NC_6H_5)$, $Mo(Cp)_2(C_2H_4)$, $Mo(Cp)_2(C_6H_5C\equiv CC_6H_5)$, $Mo(Cp)_2(C_2H_5)_2$ e $Mo(Cp)_2(n-C_4H_9)_2$. Os dois últimos sistemas foram estudados numa solução de HCl 1.34 M em éter isopropílico (HCl:5.11 $C_6H_{14}O$) cuja entalpia de formação foi também determinada por calorimetria de solução-reacção.

Mediram-se as entalpias de sublimação padrão de $Mo(Cp)_2(C_2H_5)_2$ e $C_6H_5C\equiv CC_6H_5$ pelo método de Knudsen.

O conjunto de dados acima referidos permitiu discutir vários aspectos da energética das ligações metal-ligando nos compostos estudados. Neste âmbito estimaram-se termos de entalpia de ligação $E(M-L)$ e entalpias de dissociação $D(M-L)$ ou $\bar{D}(M-L)$, e analisou-se o modelo utilizado nessas estimativas. Abordou-se o problema da transferabilidade dos termos de entalpia de ligação e as suas implicações no estabelecimento de relações estrutura-energética, usadas, nomeadamente, na estimativa de dados estruturais ou de entalpias de formação de

complexos do tipo bis-ciclopentadienilo. Por último incluem-se alguns exemplos que ilustram as potencialidades do emprego de dados energéticos na previsão de reactividades.

ABSTRACT

The standard enthalpy of formation of $W(Cp)_2Cl_2$ was measured by rotating-bomb combustion calorimetry.

Reaction-solution calorimetry was used to obtain the standard enthalpies of formation of the following complexes:

$W(Cp)_2(H)I$, $Ti(Cp)_2(C_6H_5N=NC_6H_5)$, $Mo(Cp)_2(C_6H_5N=NC_6H_5)$,
 $Mo(Cp)_2(C_2H_4)$, $Mo(Cp)_2(C_6H_5C\equiv CC_6H_5)$, $Mo(Cp)_2(C_2H_5)_2$ and
 $Mo(Cp)_2(n-C_4H_9)_2$. The last two compounds were reacted with a

1.34 M solution of HCl in isopropyl ether ($HCl:5.11C_6H_{14}O$) which enthalpy of formation was also determined by reaction-solution calorimetry.

The standard enthalpies of sublimation of $Mo(Cp)_2(C_2H_5)_2$ and $C_6H_5C\equiv CC_6H_5$ were measured by the Knudsen effusion method.

From the above data, bond enthalpy terms $E(M-L)$ and bond dissociation enthalpies $D(M-L)$ or $\bar{D}(M-L)$ were derived, enabling the discussion of the energetics of metal-ligand bonds in the complexes studied. The transferability of bond enthalpy terms and its implications in the estimation of structural data or enthalpies of formation of bis-cyclopentadienyl complexes was analysed. The relevance of energetic data in the prediction of reactivities is illustrated by some typical examples.

UNIDADES, CONSTANTES E ABREVIATURAS

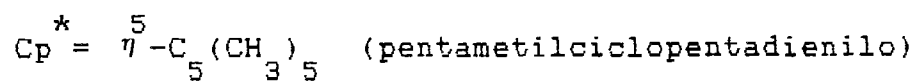
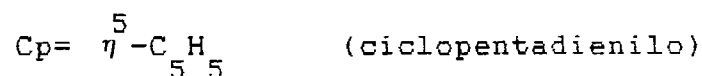
Adoptaram-se, de um modo geral, as unidades do Sistema Internacional (SI). Exceptuam-se os casos de referências a leituras directas em equipamento calibrado noutras escalas de medida (por exemplo algumas pressões de trabalho no cromatógrafo gás-líquido descrito no Capítulo 2 são dadas em psi) ou cálculos intermédios efectuados por equações cujos parâmetros foram deduzidos em sistemas de unidades diferentes do SI (ver, por exemplo, o cálculo das correcções de Washburn para o $W(Cp)_{2,2}Cl_{2,2}$ no Apêndice 5.3).

As massas moleculares dos compostos estudados foram obtidas com base na Tabela de Pesos Atômicos de 1981 [215].

Utilizaram-se os valores das constantes físicas fundamentais e respectivos símbolos propostos em [216].

As grandezas termodinâmicas, entalpia, entropia, etc., são designadas pelas notações recomendadas em [217]. Salvo indicação em contrário a temperatura de referência é 298.15 K. Conforme proposto em [183] o estado padrão corresponde à pressão de 10^5 Pa. Grandezas cinéticas como a constante de velocidade obedecem à nomenclatura publicada em [218].

Utilizaram-se frequentemente as seguintes abreviaturas não explicitamente definidas no texto mas, de um modo geral, consagradas na literatura:



PREAMBULO

A presente tese enquadra-se numa área que é costume designar por Termoquímica ou Energética de Espécies Organometálicas, cujo objectivo geral tem sido a compilação sistemática de resultados provenientes de estudos termodinâmicos e cinéticos, e a aplicação desses dados na discussão de vários problemas da química dos compostos organometálicos.

Neste caso particular o trabalho foi dirigido a complexos de metais de transição da família dos bis-ciclopentadienilo, $M(Cp)_2L_n$, onde $M = Ti, Mo$ e W , e L são ligandos como H , halogénio, alquilo, etc.. Há mais de quinze anos que esta família de compostos tem vindo a ser estudada no grupo de Química Organometálica do Centro de Química Estrutural, e o conhecimento acumulado permite sintetizar e purificar, com relativa facilidade, muitos complexos deste tipo. Dois outros aspectos tornam o seu estudo atractivo do ponto de vista termoquímico: (1) as ligações $M-Cp$ são, em geral, pouco lábeis, enquanto que as $M-L$ são bastante mais reactivas; (2) existe uma grande variedade de ligações $M-L$. Estas características permitem, por um lado, dispor frequentemente de reacções simples e completas em que as variações energéticas observadas

experimentalmente correspondem à quebra e/ou formação de ligações M-L específicas; e, por outro lado, é possível estudar a energética de ligações M-L para um dado metal e uma série de ligandos diferentes ou, inversamente, investigar a influência do metal na ligação com um dado ligando. Deste modo, tornam-se acessíveis relações do tipo estrutura-energética, cuja utilidade é considerável para a sistematização da química dos complexos de metais de transição.

O primeiro capítulo - Introdução - tem por objectivo principal mostrar a importância da contribuição de um banco de dados termoquímicos para a referida sistematização.

A realização experimental do trabalho agora descrito envolveu duas técnicas calorimétricas, a calorimetria de combustão e a calorimetria de solução-reacção, que permitem, em última análise, obter a entalpia de formação padrão de uma substância. Como se verá adiante, para estabelecer a ponte entre esta grandeza e a estrutura, convém referi-la ao estado gasoso. Uma vez que todos os complexos estudados eram sólidos em condições padrão, tornou-se desejável conhecer as respectivas entalpias de sublimação. Num dos casos foi possível levar a cabo essa determinação, recorrendo ao método de Knudsen. Os vários aspectos experimentais desta tese encontram-se descritos no segundo capítulo - Parte Experimental - e os

resultados obtidos são apresentados no capítulo terceiro - Resultados.

O quarto capítulo - Discussão - inclui a análise dos resultados em termos de entalpias de ligação calculadas com base num modelo que permite relacionar os valores das entalpias de formação medidas experimentalmente com a estrutura das moléculas estudadas. Esse modelo é introduzido, em parte, no Capítulo 1, quando se analisam as várias medidas termoquímicas da "força" de uma ligação química. Nalguns casos foi possível usar os dados obtidos para discutir a energética de reacções importantes em química organometálica dos elementos de transição.

O quinto e último capítulo engloba um conjunto de apêndices. Estes focam aspectos relevantes das técnicas experimentais, ou do tratamento de dados, cuja inclusão no texto principal o sobrecarregaria em demasia. Incluem-se ainda em apêndice todos os valores auxiliares necessários aos cálculos efectuados na presente tese não explicitamente citados durante a exposição.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Energética de espécies organometálicas dos elementos de transição

Após a descoberta do ferroceno, no início dos anos 50 [1], a química organometálica dos elementos de transição teve, e continua a ter, um enorme aumento de actividade. As principais causas dos esforços investidos neste campo têm sido, por um lado, a curiosidade académica despertada pela diversidade reaccional e estrutural encontradas no estudo de complexos organometálicos dos elementos de transição e, por outro, o reconhecimento de que os próprios complexos, ou o tipo de ligações neles envolvidas, intervêm em processos químicos com interesse económico, como a polimerização de olefinas [2,3], a produção de amoníaco [2,3,4], a síntese de Fischer-Tropsch [2,3], a preparação de fármacos orgânicos [5,6], etc.. É também de destacar a importância de compostos organometálicos na criação de novos materiais [7,8], em mecanismos biológicos [9,10] ou em quimioterapia [11].

Inicialmente, a sistematização da reactividade e dos tipos de estrutura e ligação característicos dos compostos que iam sendo obtidos no laboratório baseou-se, sobretudo, em princípios qualitativos muito simples, como a regra dos 18 electrões [6,12-14]. Embora estes conceitos não tenham, de modo

nenhum, perdido actualidade e utilidade prática (como prova a sua inclusão em livros de texto recentes [6,12-14]), cedo se reconheceu o interesse de que a referida sistematização fosse abordada de um modo menos qualitativo.

Por volta dos anos 70 começaram a ser investigados os aspectos energéticos da ligação química e das transformações envolvendo compostos de metais de transição, com base em grandezas termodinâmicas, como entalpias de reacção, entalpias de formação e entalpias de dissociação, susceptíveis de serem medidas experimentalmente. A semelhança do que acontecera para os compostos orgânicos, era desejável que esses estudos permitissem encontrar correlações capazes de prever, com segurança, valores inexistentes na literatura e, simultaneamente, testar a consistência de novos resultados experimentais [15-19]. Como o número e variedade de compostos com interesse para a química organometálica dos elementos de transição cresce anualmente com uma rapidez muito superior à dos dados energéticos, o problema da estimativa torna-se crítico; mas, ao mesmo tempo, aumenta a dificuldade em estabelecer e comprovar métodos de previsão suficientemente gerais para terem utilidade. Apesar disso, os progressos verificados na última década foram notáveis [15,20,21] e começa a ser possível, mais frequentemente, envolver dados

energéticos, obtidos experimentalmente ou estimados, na discussão de problemas importantes da química dos metais de transição. No decorrer do presente capítulo (ver 1.3) apresentar-se-ão exemplos do modo como a informação termoquímica pode ser utilizada no esclarecimento de alguns desses problemas. Antes, porém, é conveniente fazer uma breve referência aos processos de obtenção experimental de dados energéticos.

1.2 - Aspectos experimentais

Os progressos referidos na secção anterior, estão intimamente ligados ao desenvolvimento de métodos experimentais adequados ao estudo de compostos organometálicos dos elementos de transição. A descrição comparativa desses métodos, encontra-se feita na literatura [16,20] com bastante detalhe e não será aqui abordada. A exposição que se segue resume, apenas, aspectos gerais relacionados com as técnicas experimentais.

Quando se trabalha com compostos de metais de transição é frequente encontrar limitações como a disponibilidade de pequenas quantidades de amostra ou a necessidade de esta ser mantida em atmosfera inerte (normalmente argon ou azoto), por vezes a uma temperatura inferior à ambiente. Alguns destes

problemas impedem, à partida, o uso generalizado de técnicas bem estabelecidas para compostos orgânicos, como a calorimetria de combustão em oxigénio, que consome por ensaio massas superiores a 0.1 g e, de preferência, cerca de 1 g. Curiosamente, um dos casos em que este método foi aplicado com aparente sucesso a um composto organometálico está incluído na presente tese.

Grande parte da informação sobre energética de espécies organometálicas de elementos de transição provém tradicionalmente de métodos calorimétricos - em particular da calorimetria de solução-reacção, da calorimetria diferencial e da microcalorimetria Calvet - e de estudos de equilíbrio ou cinéticos em solução [20]. No primeiro caso, obtém-se directamente a entalpia de uma reacção, a partir da qual se deduz, quando possível, a entalpia de formação de um reagente ou produto [16,20]. No segundo, a grandeza obtida é uma constante de equilíbrio. A variação desta com a temperatura conduz à entalpia da reacção em estudo, ΔH_r , por intermédio da equação de van't Hoff [16,20]:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (1.1)$$

sendo K a constante de equilíbrio, T a temperatura absoluta e R a constante dos gases perfeitos. Finalmente, os estudos cinéticos [20] baseiam-se na variação da constante de velocidade, k , de uma reacção com a temperatura para determinar a respectiva energia de activação, E_a , usando, por exemplo, a equação de Arrhenius:

$$\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \text{constante} \quad (1.2)$$

onde R e T são respectivamente a constante dos gases perfeitos e a temperatura absoluta. E_a pode ser relacionada com a entalpia de activação, $\Delta^\ddagger H$, através de:

$$E_a = \Delta^\ddagger H + RT \quad (1.3)$$

Seguindo as reacções directa, 1, e inversa, -1, e calculando as respectivas entalpias de activação obtém-se a entalpia da reacção global pela expressão:

$$\Delta_r H = \Delta^\ddagger H_1 - \Delta^\ddagger H_{-1} \quad (1.4)$$

Alternativamente, pode, em alguns casos, estimar-se $\Delta^\ddagger H_{-1}$ e seguir apenas a reacção directa.

Desde que a química dos sistemas estudados esteja bem definida, qualquer dos métodos atrás referidos permite, em geral, conciliar as necessidades de precisão com o uso de pequenas amostras (> 20 mg em calorimetria de solução-reacção; 2-10 mg em calorimetria Calvet, em calorimetria diferencial e na maioria dos estudos de equilíbrio ou cinéticos em solução) e a possibilidade de trabalhar sob atmosfera inerte. Normalmente, os calorímetros são concebidos para temperaturas iguais ou superiores à ambiente, o que torna inviável o estudo de substâncias que necessitem ser manuseadas a temperaturas inferiores. Este problema é mais facilmente ultrapassado pelos métodos de equilíbrio ou cinéticos, que recorrem, em geral, a técnicas espectroscópicas, como a ressonância magnética nuclear, já preparadas para estudos a baixas temperaturas. Convém no entanto sublinhar, que a exactidão dos resultados obtidos pelos dois métodos anteriores, depende da validade das aproximações consideradas no cálculo de ΔH [16-20].

Os resultados finais dos estudos calorimétricos, ou das técnicas alternativas mencionadas, referem-se, geralmente, a complexos nos estados sólido ou líquido. Podem, no entanto, ser convertidos para a fase gasosa por intermédio de entalpias de vaporização ou de sublimação. Conforme foi apontado no Preâmbulo, esta transformação é conveniente quando se pretende

relacionar a entalpia de formação padrão com a estrutura molecular, pois, neste caso, torna-se desejável retirar aos dados energéticos qualquer contribuição intermolecular. A importância do conhecimento de $\Delta H_{\text{sub m}}^{\circ}$ no âmbito da presente tese é analisada, com detalhe, no parágrafo 2.2. Nesse parágrafo discute-se exclusivamente a determinação de $\Delta H_{\text{sub m}}^{\circ}$. No entanto, muitas das referências aí citadas incluem também os principais processos de medida de entalpias de vaporização padrão, $\Delta H_{\text{vap m}}^{\circ}$. Estes processos assumem menor relevo no caso de complexos de metais de transição que, geralmente, são sólidos à temperatura ambiente.

A par dos métodos tradicionais acima indicados, verifica-se, presentemente, um grande aumento da aplicação de técnicas espectroscópicas em fase gasosa ao estudo da energética de espécies organometálicas [20]. De um modo geral, estes métodos conduzem directamente a entalpias de dissociação ou a constantes de equilíbrio, sem a intromissão de efeitos de estado sólido ou de solvatação. Permitem ainda examinar moléculas transientes simples, que são da maior importância para avaliar as previsões de métodos teóricos, cuja aplicação a problemas energéticos da química dos metais de transição está, também, em fase de desenvolvimento acelerado [22-28]. O estudo destas espécies não se encontra ao alcance dos métodos

termoquímicos convencionais. Presentemente, apenas as técnicas de isolamento em matriz [29] e a calorimetria fotoacústica [30] são capazes de fornecer informação sobre moléculas com tempos de vida curtos em fase condensada. Porém, a sua aplicação a estudos energéticos de compostos de metais de transição [29-30a], embora aparentemente promissora, encontra-se ainda em fase exploratória.

1.3 - Importância dos estudos energéticos de espécies organometálicas

é claramente impossível apresentar, no âmbito da presente tese, uma descrição exaustiva do interesse prático de se dispor de um banco de dados energéticos precisos e convenientemente sistematizados. Pode no entanto demonstrar-se a sua importância através da descrição de alguns exemplos típicos. No campo da química organometálica dos elementos de transição, os dados termoquímicos têm sido frequentemente utilizados para investigar questões como: (1) relação entre a energética das ligações químicas e a estrutura molecular; (2) discussão e teste dos modelos teóricos propostos para um dado tipo de ligação, ou seja, análise da natureza das ligações químicas; (3) discussão de mecanismos reaccionais e previsão de

reactividades. Os exemplos escolhidos para ilustrar os tópicos acima referidos ocupam as páginas restantes deste capítulo.

1.3.1 - Energética e estrutura: a "força" das ligações químicas em compostos de metais de transição

A primeira grande contribuição da termoquímica para o esclarecimento de problemas da química organometálica dos elementos de transição foi, provavelmente, a demonstração de que as ligações metal-carbono não são fracas comparativamente às ligações análogas nos elementos representativos. Durante algum tempo julgou-se que esta suposta "fragilidade" era responsável pelo insucesso das tentativas para sintetizar compostos homolépticos do tipo ML_n em que o metal de transição, M, se ligava exclusivamente a grupos, L, alquilos ou arilos. Porém, resultados termoquímicos, como os indicados na Tabela 1.1, e trabalhos de química preparativa vieram provar que a instabilidade característica dos complexos ML_n é de natureza cinética, e deve-se apenas a mecanismos de decomposição com baixa energia de activação [31-33].

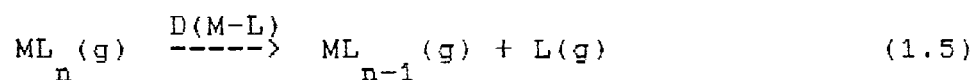
Do ponto de vista termoquímico a "força" de uma ligação é traduzida pela energia necessária à sua ruptura. As grandezas mais usadas para exprimir esta propriedade são, as entalpias de

Tabela 1.1- Entalpias de dissociação médias em alguns alquilos homolépticos de metais de transição e elementos representativos [20].

| Molécula | $\bar{D}(M-L)/\text{kJ mol}^{-1}$ |
|-------------------|-----------------------------------|
| ZnMe ₂ | 186.5±0.7 |
| CdMe ₂ | 150.1±0.9 |
| HgMe ₂ | 130.5±0.8 |
| AlMe ₃ | 283±4 |
| GaMe ₃ | 253±3 |
| InMe ₃ | 170±4 |
| GeMe ₄ | 267±4 |
| SnMe ₄ | 227.5±0.9 |
| PbMe ₄ | 162±1 |
| TaMe ₅ | 261±5 |
| WMe ₆ | 160±6 |

dissociação, já citadas anteriormente, e os termos de entalpia de ligação.

No caso de uma molécula do tipo ML_n ($n \geq 1$), a energia de dissociação $D(M-L)$ entre o metal M e um dos ligandos L (mono ou poliatômico) é definida como a variação de energia interna associada ao processo [15,16,20]:



onde ML_{n-1} e L são fragmentos radicalares que, tal como ML_n , se encontram no estado fundamental e se comportam como gases perfeitos. O valor de $D(M-L)$ obtido por alguns dos métodos espectroscópicos corresponde à variação de energia interna que acompanha a reacção (1.5) ao zero absoluto, $\Delta U_{r m}^{\circ}(0 K)$, e, nessas condições, $D(M-L)$ designa-se estritamente por energia de dissociação [15]. As técnicas calorimétricas e os estudos de equilíbrio ou cinéticos em solução conduzem, em geral, a $\Delta H_{r m}^{\circ}(298.15 K)$; neste caso $D(M-L)$ é uma entalpia de dissociação. Uma vez que para a reacção (1.5) a pressão constante se tem:

$$\Delta U_{r m}^{\circ}(T) = \Delta H_{r m}^{\circ}(T) - RT \quad (1.6)$$

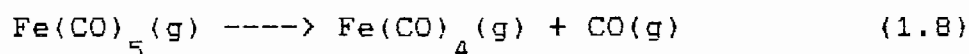
conclui-se que ao zero absoluto $\Delta U_{r m}^{\circ} = \Delta H_{r m}^{\circ}$. Consequentemente:

$$\Delta H_{r m}^{\circ}(298.15 \text{ K}) - \Delta U_{r m}^{\circ}(0 \text{ K}) = 298.15 \Delta C_p \quad (1.7)$$

onde ΔC_p representa a diferença média entre o calor específico dos produtos e dos reagentes no intervalo de temperatura de 0 a 298.15 K. Cottrell [34] estimou que a diferença máxima expressa pela equação (1.7) é de 10 kJ mol^{-1} , sendo atingida no caso de uma molécula poliatômica não linear, se nenhum dos graus de liberdade vibracionais perdidos durante a dissociação contribuir apreciavelmente para ΔC_p . Esta previsão só foi testada e confirmada no caso de compostos simples como a água e o metano [16]. Desconhece-se, pois, a sua aplicabilidade a moléculas complexas, embora não seja de esperar à partida um valor muito superior ao acima referido. Por isso, no caso de compostos de metais de transição, em que as incertezas nos resultados excedem muitas vezes 10 kJ mol^{-1} , é frequente identificar energias e entalpias de dissociação. Este foi o critério adoptado na presente tese, onde ambas as designações são empregues indiscriminadamente.

A aplicabilidade da equação (1.5) pode ser discutida tomando como exemplo o $\text{Fe}(\text{CO})_5$. O valor actualmente considerado mais provável para a primeira entalpia de dissociação desta

molécula, $D(\text{Fe-CO}) = 157 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$, foi medido directamente na fase gasosa por Lewis, Golden e Smith [20,35] através de uma técnica denominada pirólise homogénia induzida por laser (laser-powered homogeneous pyrolysis). De acordo com a equação (1.5) este resultado corresponde à reacção:



donde se conclui que:

$$D_1(\text{Fe-CO}) = \Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{Fe}(\text{CO})_4, \text{g}] + \Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{CO}, \text{g}] - \Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{g}] \quad (1.9)$$

A expressão anterior permite obter a entalpia de formação do radical $\text{Fe}(\text{CO})_4$, uma vez que se conhece $\Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{g}] = -724.9 \pm 6.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20,36,37] determinada por via calorimétrica e $\Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{CO}, \text{g}] = -110.53 \pm 0.17 \text{ kJ mol}^{-1}$ [38]. Nestas condições, $\Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{Fe}(\text{CO})_4, \text{g}] = -457.4 \pm 14.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor é por sua vez útil para calcular entalpias de dissociação em compostos heterolépticos da mesma família como, por exemplo, o $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$, desde que a respectiva entalpia de formação no estado gasoso tenha sido medida experimentalmente. No presente caso $\Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4), \text{g}] = -540.5 \pm 10.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20,39] e

$\Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}] = 52.2 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ [40] pelo que, $D(\text{Fe}-\text{C}_2\text{H}_4) = 117 \pm 18 \text{ kJ mol}^{-1}$. Assim, conjugando vários tipos de informação termoquímica, é possível deduzir ora entalpias de dissociação, ora entalpias de formação de radicais.

Da discussão acima apresentada conclui-se imediatamente que no caso de uma molécula do tipo ML_n há a considerar n entalpias de dissociação, correspondendo cada uma delas à perda sucessiva de um dos ligandos pelo processo indicado na equação (1.5). Estas entalpias de dissociação parciais não são geralmente idênticas entre si, como mostram resultados obtidos com base num estudo dos iões $\text{Fe}(\text{CO})_n^-$ por espectroscopia do fotoelectrão com laser, conjugados com medidas de energias de aparecimento desses iões [20,41]:

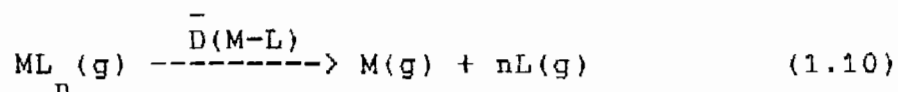
$$\begin{aligned} D_1(\text{Fe}-\text{CO}) &= 232 \pm 48 \text{ kJ mol}^{-1} \\ D_2(\text{Fe}-\text{CO}) &= 19 \pm 39 \text{ kJ mol}^{-1} \\ D_3(\text{Fe}-\text{CO}) &= 137 \pm 29 \text{ kJ mol}^{-1} \\ D_4(\text{Fe}-\text{CO}) &= 100 \pm 29 \text{ kJ mol}^{-1} \\ D_5(\text{Fe}-\text{CO}) &= 87 \pm 29 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

As diferenças observadas estão relacionadas com o facto de os valores de D_i , além da entalpia necessária para quebrar a ligação, incorporarem também as diferentes energias de

reorganização dos radicais ML_n formados na reacção de dissociação. A reorganização destes ocorre porque a sua estrutura mais estável quando livres não é igual à que apresentavam na espécie precursora.

Convém aqui abrir um parêntesis, para notar que embora o pentacarbonilo de ferro seja um dos compostos mais bem documentados na literatura do ponto de vista energético, os valores das suas entalpias de dissociação parciais não se encontram ainda bem estabelecidos. A mostrá-lo está o facto de o resultado anteriormente citado como o mais provável para a primeira entalpia de dissociação do $Fe(CO)_5$ ($157 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$) diferir consideravelmente do valor de $D_1(Fe-CO) = 232 \pm 48 \text{ kJ mol}^{-1}$, acima indicado.

Na impossibilidade de conhecer entalpias de dissociação parciais, é habitual definir entalpias de dissociação médias. Estas grandezas estão relacionadas com processos em que um dado composto perde simultaneamente dois ou mais ligandos. No caso de compostos homolépticos, considera-se a reacção de dissociação total



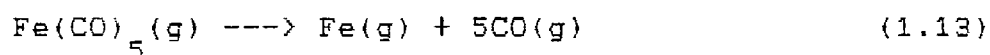
cuja variação de entalpia é dada por:

$$\Delta_{\text{disrup m}}^{\circ} H = \Delta_{\text{f m}}^{\circ} H [M, g] + n \Delta_{\text{f m}}^{\circ} H [L, g] - \Delta_{\text{f m n}}^{\circ} H [ML_n, g] \quad (1.11)$$

sendo:

$$\bar{D}(M-L) = \frac{\Delta_{\text{disrup m}}^{\circ} H}{n} \quad (1.12)$$

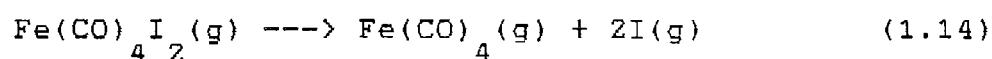
A entalpia de dissociação média para a disrupção (cisão de todas as ligações M-L) no $\text{Fe}(\text{CO})_5$ corresponde à reacção:



Recorrendo a $\Delta_{\text{f m}}^{\circ} H [\text{Fe}, g] = 416.3 \pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20] e aos valores para as entalpias de formação do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e do CO anteriormente indicados obtém-se $\bar{D}(\text{Fe-CO}) = 118 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vê-se, assim, que a entalpia de dissociação média pode diferir consideravelmente das entalpias de dissociação parciais, em particular da primeira. Por isso, a substituição de $D_i(M-L)$ por $\bar{D}(M-L)$ na discussão da energética de uma reacção química em que apenas uma ligação do tipo M-L se quebra ou se forma pode levar a conclusões erradas.

Em compostos heterolépticos definem-se entalpias de dissociação médias relativamente à separação de todos os

ligandos de um mesmo tipo. Assim, para o $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$, $\bar{D}(\text{Fe-I})$ corresponde à reacção:



Como neste caso são quebradas duas ligações Fe-I vem:

$$\begin{aligned} \bar{D}(\text{Fe-I}) = & \Delta_{f,m}^{\circ} \text{H}[\text{Fe}(\text{CO})_4, \text{g}] + 2\Delta_{f,m}^{\circ} \text{H}[\text{I}, \text{g}] + \\ & - \Delta_{f,m}^{\circ} \text{H}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2, \text{g}] \end{aligned} \quad (1.15)$$

Com base no valor de $\Delta_{f,m}^{\circ} \text{H}[\text{Fe}(\text{CO})_4, \text{g}]$ atrás calculado, em $\Delta_{f,m}^{\circ} \text{H}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2, \text{g}] = -636.0 \pm 8.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ [42] e em $\Delta_{f,m}^{\circ} \text{H}[\text{I}, \text{g}] = 106.84 \pm 0.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20] obtém-se $\bar{D}(\text{Fe-I}) = 196 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Os termos de entalpia de ligação (bond enthalpy terms, bond enthalpies, bond enthalpy contributions) representam-se pelo símbolo $E(\text{M-L})$. No estudo de compostos de metais de transição têm sido usados com dois significados diferentes. Ambas as noções [15,16,21,43] admitem, porém, que num dado conjunto de moléculas os termos correspondentes a ligações formalmente idênticas são iguais. Esta restrição, que não se aplica a $D(\text{M-L})$, é normalmente aceite com base na igualdade entre comprimentos de ligação. O significado de uma das definições usuais de $E(\text{M-L})$ pode ser compreendido recorrendo ao

conjunto de complexos $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$ e $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Nas duas primeiras moléculas distinguem-se apenas ligações terminais Fe-CO e Fe-C $\frac{\text{H}}{2\ 4}$. O dímero inclui ligações Fe-CO terminais e em ponte, uma vez que não parece provável a ocorrência de ligações Fe-Fe neste composto [24d]. Podem assim considerar-se os termos (t= terminal; p= em ponte) $E(\text{Fe-CO})_t$, $E(\text{Fe-CO})_p$ e $E(\text{Fe-C}\frac{\text{H}}{2\ 4})$ tais que:

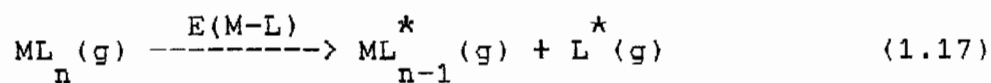
$$\left. \begin{aligned} \Delta_{\text{disrup m}}^{\text{H}^\circ} [\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{g}] &= 5 E(\text{Fe-CO})_t \\ \Delta_{\text{disrup m}}^{\text{H}^\circ} [\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4), \text{g}] &= 4 E(\text{Fe-CO})_t + E(\text{Fe-C}\frac{\text{H}}{2\ 4}) \\ \Delta_{\text{disrup m}}^{\text{H}^\circ} [\text{Fe}(\text{CO})_9, \text{g}] &= 6 E(\text{Fe-CO})_t + 6 E(\text{Fe-CO})_p \end{aligned} \right\} (1.16)$$

substituindo em (1.16) os valores das entalpias de disrupção (respectivamente 588.6, 566.9 e 1171.8 kJ mol⁻¹ [20]) e resolvendo em ordem a cada termo E(M-L) obtém-se:

$$\begin{aligned} E(\text{Fe-CO})_t &= 118 \text{ kJ mol}^{-1} \\ E(\text{Fe-CO})_p &= 78 \text{ kJ mol}^{-1} \\ E(\text{Fe-C}\frac{\text{H}}{2\ 4}) &= 96 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Este processo pode ser estendido a um grupo de compostos tão grande quanto se queira, desde que o número das incógnitas não ultrapasse o número de equações do sistema. Note-se que os valores de E(M-L) assim definidos dependem das regras adoptadas para distribuir $\Delta_{\text{disrup m}}^{\circ} H$ pelas várias ligações consideradas. A principal utilidade dos termos de entalpia de ligação, que provém directamente da sua definição, é a possibilidade de serem usados para estimar valores de $\Delta_{\text{disrup m}}^{\circ} H$ e, consequentemente, de $\Delta_{\text{f m}}^{\circ} H$. A exactidão destas previsões depende da transferabilidade dos valores de E(M-L) entre moléculas diferentes. Em geral, verifica-se que esta hipótese é aceitável se as ligações consideradas forem de facto formalmente idênticas e não houver interferência de efeitos estereoquímicos.

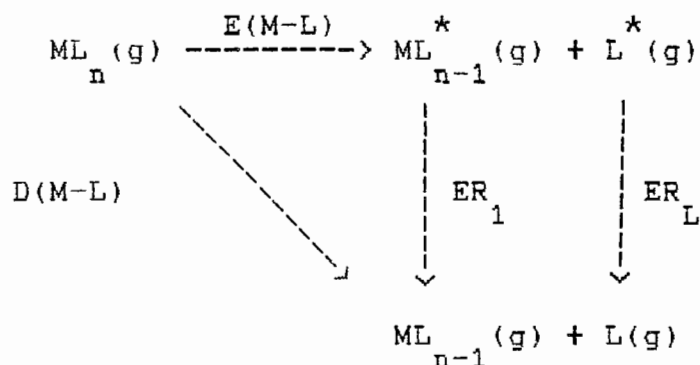
O símbolo E(M-L) e a designação "termo de entalpia de ligação" também têm sido aplicados para exprimir a variação de entalpia associada ao seguinte processo [44]:



onde o asterisco indica que os fragmentos mantiveram exactamente a mesma estrutura que possuíam na molécula inicial, ML_n . A equação (1.17) traduz a entalpia necessária à quebra de

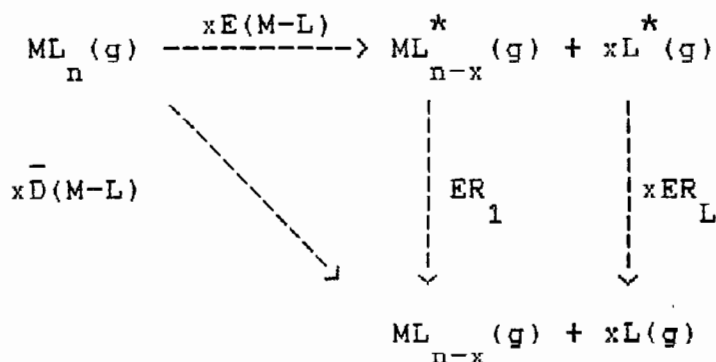
uma ligação sem a contribuição proveniente da reorganização dos produtos.

A relação entre $E(M-L)$ e $D(M-L)$ é dada pelo seguinte esquema:



Ciclo 1.1

onde ER_1 e ER_L são as energias de reorganização dos fragmentos produzidos na decomposição da molécula inicial. Uma vez que ML_{n-1}^* e L^* são entidades fictícias, os valores de ER_1 e ER_L apenas são acessíveis por cálculo teórico. Este problema será retomado no Capítulo 4. Se mais do que uma ligação for quebrada ou formada simultaneamente no processo de dissociação, deve substituir-se o Ciclo 1.1 pelo Ciclo 1.2 ($x = 2 \dots n$):



Ciclo 1.2

Conforme referido no início desta discussão, a definição de E(M-L) que tem vindo a ser apresentada em último lugar também admite que os termos de entalpia de ligação são transferíveis de umas moléculas para as outras. Por isso, no Ciclo 1.2 não intervém um termo de entalpia de ligação médio.

Para concluir este tópico, resta acrescentar que a importância prática de algumas das noções de força da ligação química acima descritas será ilustrada em alguns dos exemplos seguintes.

1.3.2 - O uso de dados energéticos experimentais na discussão da natureza da ligação química

Após alguma controvérsia [22,23], parece hoje geralmente aceite [23-26] que o modelo da ligação sinérgica é o que melhor descreve a interacção entre o monóxido de carbono e os metais de transição. Nos últimos anos tem sido dedicada uma considerável atenção à análise teórica do peso relativo da doação e da retrodoação π no estabelecimento da ligação M-CO [23-26]. Como resultado dos estudos efectuados, pensa-se, actualmente, que o efeito dominante é a retrodoação π [24-26], embora a respectiva importância em percentagem, varie com o metal e com o método de cálculo utilizado.

Provar ou refutar estes resultados teóricos de uma forma indiscutível é um objectivo vedado aos experimentalistas, dado que não existe uma técnica capaz de sondar individualmente as contribuições para a ligação química previstas pelo modelo teórico. Pode, no entanto, discutir-se se o referido modelo se adapta aos resultados experimentais publicados na literatura. Dentro deste âmbito, um teste interessante é a comparação entre a primeira entalpia de dissociação num composto neutro do tipo $M(CO)_n$ e a primeira entalpia de dissociação no catião correspondente $M(CO)_n^+$. Em princípio, neste último, a presença de uma carga positiva no metal diminui a retrodoação π e se esta for de facto dominante, é de esperar que a ligação M-CO enfraqueça substancialmente. Há muito poucos resultados experimentais que permitam efectuar a comparação acima indicada. Dentre estes, talvez os mais fiáveis sejam os referentes aos pares $Fe(CO)_5 / Fe(CO)_5^+$ e $Ni(CO)_4 / Ni(CO)_4^+$. Em ambos os casos se verifica $D_1(M-CO) > D_1(M^+-CO)$ [20]:

$$D_1(Fe-CO) = 157 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1} > D_1(Fe^+-CO) = 76 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$D_1(Ni-CO) = 104 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1} > D_1(Ni^+-CO) = 43 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

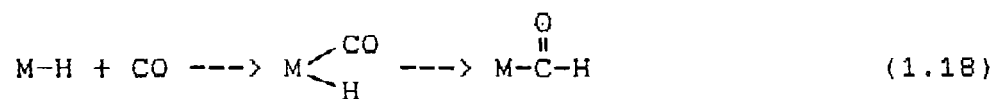
sugerindo, assim, uma marcada influência da retrodoação π , não compensada no catião por um eventual aumento do carácter

iónico da ligação M-CO. É curioso notar ainda, que os cálculos teóricos acima referidos prevêm um maior peso relativo da retrodoação π no $\text{Ni}(\text{CO})_4$ do que no $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [24a], observando-se em conformidade com esta previsão as seguintes relações:

$$\begin{aligned} D_1(\text{Fe-CO})/D_1(\text{Fe}^+-\text{CO}) &= 2.1 \\ D_1(\text{Ni-CO})/D_1(\text{Ni}^+-\text{CO}) &= 2.4 \end{aligned}$$

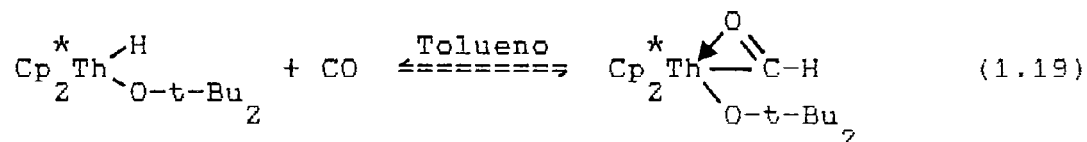
1.3.3 - Discussão de mecanismos reaccionais e previsão de reactividades

A possibilidade do envolvimento de intermediários contendo ligações metal-formilo, M-CHO, nas reacções do hidrogénio com o monóxido de carbono catalizadas por metais de transição (síntese de Fischer-Tropsch), tem sido objecto de numerosos estudos [44-46]. A maioria destes partiu da hipótese que a espécie formílica era originada por inserção de CO numa ligação metal-hidrogénio ou, em alternativa, por ataque do hidreto ao monóxido de carbono coordenado no mesmo centro metálico. Ambos os processos podem ser formalmente descritos pela sequência:



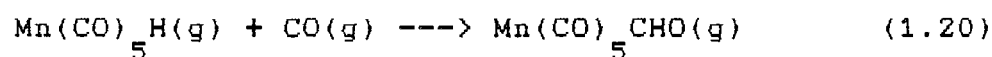
Do ponto de vista termodinâmico, a ocorrência de (1.18) depende do balanço entre as energias de Gibbs do produto M-CHO e dos reagentes M-H+CO, devendo verificar-se a condição $\Delta G_r(1.18) < 0$. Na ausência de dados concretos é geralmente lícito admitir que $S(M-H) \sim S(MCHO)$ e, conseqüentemente, $\Delta S_r(1.18) \sim S^\circ(CO, g) = 197.556 \pm 0.032 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [38]. Com base nesta hipótese obtém-se a 298.15 K: $-\Delta S_r(1.18) \sim 59 \text{ kJ mol}^{-1}$. Assim, para que a reacção (1.18) seja termodinamicamente favorável, o efeito entrópico deve ser compensado por uma variação entálpica $< -59 \text{ kJ mol}^{-1}$, ou seja, a inserção do CO numa ligação M-H deve ser bastante exotérmica. Embora as estimativas de $\Delta H_r(1.18)$ variem com o metal, acredita-se, presentemente, que para elementos da primeira série de transição e dos grupos 7d-10d a reacção (1.18) é endotérmica de 20 a 80 kJ mol^{-1} [44,47-49]. Nestes casos, a produção de intermediários formilo por inserção directa do CO numa ligação M-H é pouco provável, o que está de acordo com o facto de ainda não ter sido sintetizado nenhum composto deste tipo pela via atrás indicada [44]. No entanto, as conclusões anteriores podem ser alteradas se o centro metálico for coordenativamente insaturado e tiver boa afinidade para o oxigénio, permitindo, desse modo, a estabilização do formilo através da formação de uma ligação que pode ser descrita como

η^2 . É o que acontece no caso do complexo $\text{Th}(\text{Cp}^*)_2(\text{H})(\text{O}-\text{t-Bu}_2)$ que coordena reversivelmente monóxido de carbono de acordo com o equilíbrio ($T= 298 \text{ K}$; $p_{\text{CO}}=0.1 \text{ MPa}$) [48]:



A variação de energia de Gibbs determinada experimentalmente para este processo através de medidas da constante de equilíbrio em função da temperatura é de -10 kJ mol^{-1} [48].

Um dos exemplos mais interessantes da análise termodinâmica da inserção de CO numa ligação M-H para um elemento da primeira série de transição foi apresentado por Connor et al. [49] com base na reacção:



A descrição deste exemplo, efectuada seguidamente, permite ilustrar a aplicação de métodos de estimativa de entalpias de formação a compostos de metais de transição.

Usando microcalorimetria Calvet e medidas de pressão de vapor em função da temperatura, os referidos autores determinaram a entalpia de formação do $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$ no estado

gasoso: $\Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H},\text{g}] = -740 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$. A espécie $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CHO}$ nunca foi sintetizada e, para prosseguir, houve necessidade de prever $\Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CHO},\text{g}]$. A estimativa deste valor baseou-se no diagrama representado na Figura 1.1 [50], a partir do qual foi proposto $D(\text{Mn-CHO}) = 115 \text{ kJ mol}^{-1}$. Uma vez que $\Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{Mn}(\text{CO})_5,\text{g}] = -746 \text{ kJ mol}^{-1}$ [45] e $\Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{CHO},\text{g}] = 45 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20] obtém-se: $\Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CHO},\text{g}] = -816 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sabendo que $\Delta H_{f,m}^{\circ}(\text{CO},\text{g}) = -110.53 \pm 0.17 \text{ kJ mol}^{-1}$ [38] chega-se finalmente a $\Delta H_r(1.20) \sim 35 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este resultado indica que a produção de um intermediário formilo na síntese de Fischer-Tropsch por inserção de CO numa ligação Mn-H é termodinamicamente desfavorável.

A estimativa de $\Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CHO},\text{g}]$ acima efectuada pode ser posta em causa, dado que o paralelismo entre a representação de $D(\text{X-R})$ em função de $\Delta H_{f,m}^{\circ}(\text{R},\text{g})$ para os complexos de manganês e as restantes espécies não é observado na zona onde se situa o radical CHO (Figura 1.1). Note-se, no entanto, que para contrabalançar o efeito entrópico anteriormente indicado (59 kJ mol^{-1}) e tornar $\Delta G_r(1.20) > 0$ é necessário admitir que $D(\text{Mn-CHO}) > 208 \text{ kJ mol}^{-1}$. Assim, tendo em conta a Figura 1.1, é de esperar que a conclusão de Connor et al. esteja pelo menos qualitativamente correcta.

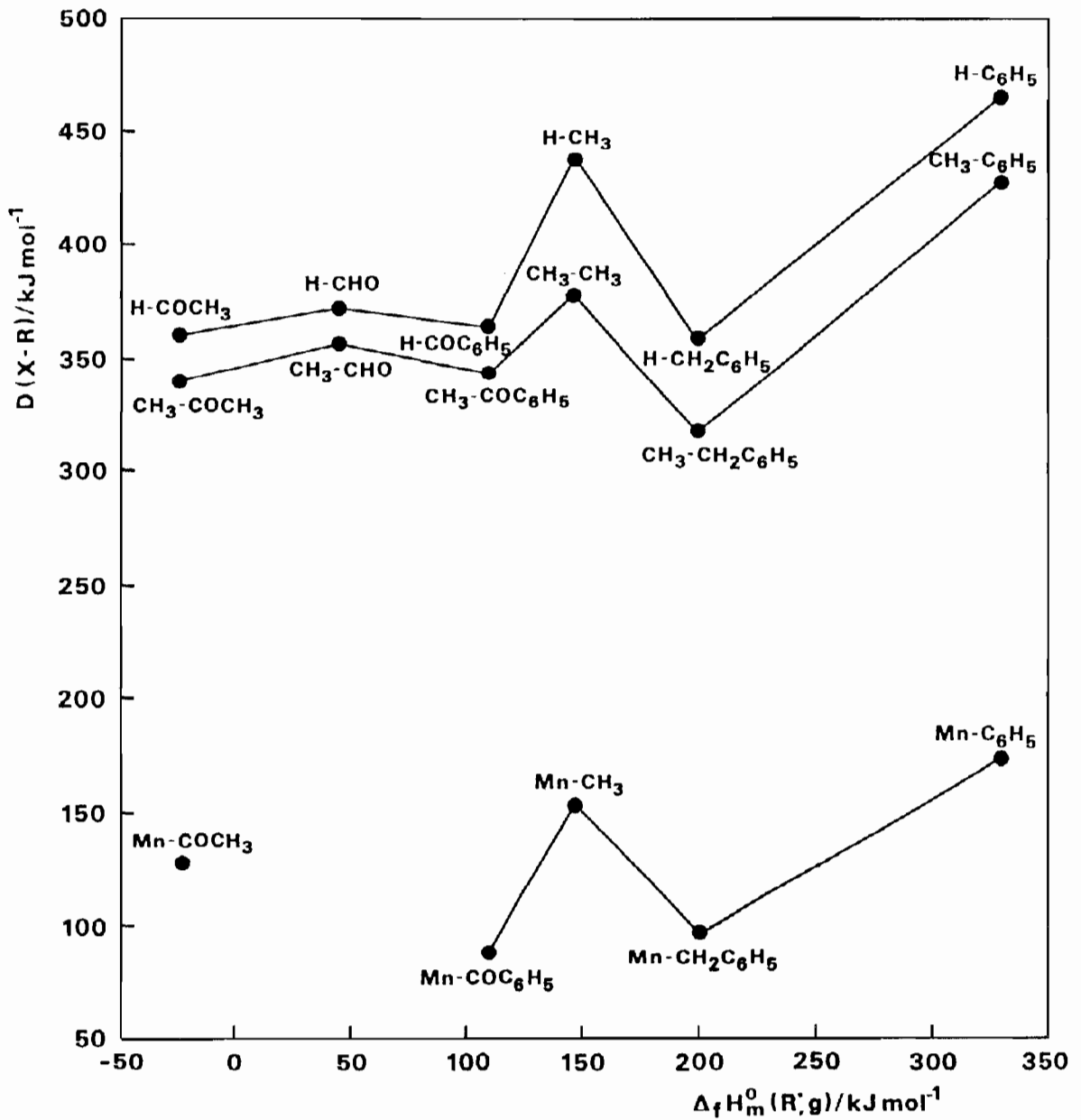
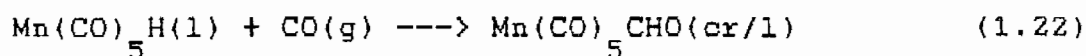


Figura 1.1 - Variação da entalpia de dissociação $D(X-R)$ em função da entalpia de formação do radical R ($X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Mn}$; $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CHO}, \text{COCH}_3$ e COC_6H_5) [50].

Uma forma de confirmar esta hipótese consiste em reanalisar a reacção (1.20) com base numa outra estimativa independente $\Delta H_{f m}^{\circ}[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CHO}, \text{cr/l}]$. Verificou-se recentemente que existem boas correlações lineares entre as entalpias de formação padrão de famílias de complexos do tipo MX_nL e as entalpias de formação dos ligandos L ou LH nos respectivos estados de referência padrão [51]. No caso dos carbonilos estudados por Connor et al. a relação observada é a seguinte [51]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{COR}, \text{cr/l}] &= \\ &= (1.009 \pm 0.032) \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{RCHO}] - (770.7 \pm 15.2) \end{aligned} \quad (1.21)$$

Dado que $\Delta H_{f m}^{\circ}[\text{HCHO}, \text{g}] = -108.7 \pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ [40] prevê-se $\Delta H_{f m}^{\circ}[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CHO}, \text{cr/l}] = -880 \text{ kJ mol}^{-1}$. Com base neste valor, pode reanalisar-se a energética da reacção (1.20) no estado padrão:



Atendendo a que $\Delta H_{f m}^{\circ}[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}, \text{l}] = -778 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ [49] obtém-se $\Delta H_r(1.22) = 9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este resultado mantém inalteradas

as conclusões anteriormente tiradas para a reacção análoga no estado gasoso.

Ao contrário do exemplo que se tem vindo a descrever, a inserção de monóxido de carbono em ligações metal-carbono observa-se experimentalmente. Em particular, no caso de sistemas do tipo $Mn(CO)_5R$, verificou-se que a velocidade de carbonilação varia com R pela ordem $R = C_6H_5 > CH_3 \gg CF_3$, sendo o complexo com $R = CF_3$ praticamente inerte [52]. A Tabela 1.2 mostra que a ordem de reactividade observada é a prevista com base na análise termodinâmica da reacção:

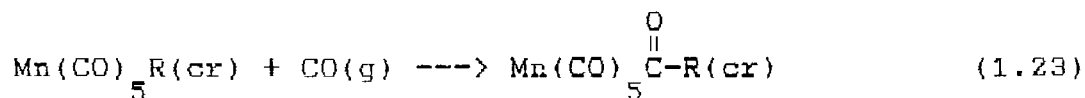


Tabela 1.2 - Termodinâmica da inserção de CO em ligações metal-carbono [44] (ver texto; valores em kJ mol^{-1})

| R | $\Delta H_{f,m}^{\circ}(cr)$ | $\Delta H_r(1.23)$ | $\Delta G_r(1.23)^a$ |
|----------|------------------------------|--------------------|----------------------|
| | $Mn(CO)_5R$ | $Mn(CO)_5C(O)R$ | |
| C_6H_5 | -675±5 | -847±4 | -62±6 |
| CH_3 | -813±4 | -997±7 | -54±8 |
| CF_3 | -1464±4 | -1586±3 | -12±5 |

^a Admitindo que $\Delta S_r(1.23) - S^{\circ}(CO,g) = 197.556 \pm 0.032 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes

2.1.1 - Síntese, purificação e caracterização dos complexos organometálicos

Todos os complexos organometálicos estudados foram sintetizados e purificados segundo métodos descritos ou adaptados da literatura. Frequentemente foi necessário preparar ainda alguns dos compostos de partida mais importantes, em particular, $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{H}_2$ [53], $\text{W}(\text{Cp})_2\text{H}_2$ [53], $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ [54] e $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{CO})_2$ [55]. As sínteses foram executadas sob atmosfera inerte (argon U ou azoto U), recorrendo a técnicas de linha de vácuo e usando tubos de Schlenk. Utilizaram-se sempre solventes secos sob sódio e destilados em atmosfera inerte.

A caracterização fez-se por análise elementar de C, H, N (e ainda Cl no caso do $\text{W}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$) ou por espectroscopia de ^1H R.M.N. Os espectros de ^1H R.M.N. foram traçados num aparelho J.E.O.L. de 100 MHz (modelo 100 PFT) ou num Bruker de 300 MHz (modelo CXP). Alguns dos produtos das reacções estudadas por calorimetria de solução-reacção foram identificados por espectroscopia no infravermelho, usando aparelhos da marca Perkin Elmer (modelos 457 ou 683).

$M(Cp)_2Cl_2$ (M=Mo, W): Os dicloretos de molibdénio e tungsténio foram preparados por reacção dos respectivos dihidretos sublimados com excesso de clorofórmio, em tolueno [56]. Os cristais obtidos foram filtrados à trompa, lavados com éter etílico e secos em vácuo ou na estufa. Para além deste tratamento, a amostra de $W(Cp)_2Cl_2$ utilizada nas experiências de combustão foi ainda lavada com diclorometano num Soxhlet, durante 24h (aproveitou-se o resíduo que ficou retido no filtro), e, por último, seca em vácuo a $40-50^{\circ}C$, durante igual período. A análise elementar deu os seguintes resultados:

$WC_{10}H_{10}Cl_2$: Req. %C 31.2; %H 2.6; %Cl 18.4
Exp. %C 31.4; %H 2.6; %Cl 18.1

$Ti(Cp)_2I_2$: Adicionou-se, gota a gota, uma solução de heptano saturada em $Ti(Cp)_2(CO)_2$ sublimado, a uma solução de I_2 no mesmo solvente. A precipitação do diiodeto foi imediata e no final a solução sobrenadante encontrava-se nitidamente descorada. O sólido foi separado do solvente por filtração e seco em vácuo. Esta técnica é uma adaptação do processo usado por Floriani et al.[57]. A análise elementar deu:

$TiC_{10}H_{10}I_2$: Req. %C 27.8; %H 2.3
Exp. %C 27.9; %H 2.4

$W(Cp)_2(H)I$: Este complexo foi preparado por reacção de $W(Cp)_2I_2$ com $NaBH_4$ em THF, conforme descrito em [58]. Purificou-se por cromatografia em coluna de Al_2O_3 ácida (Macherey-Nagel, actividade I) [59]. A análise elementar deu:

$WC_{10}H_{11}I$ Req. %C 27.2; %H 2.5
Exp. %C 27.4; %H 2.6

$Ti(Cp)_2(C_6H_5N=NC_6H_5)$: Fez-se reagir $Ti(Cp)_2(CO)_2$ sublimado com azobenzeno (também sublimado), usando heptano como solvente [60]. O complexo em causa foi precipitando ao longo da reacção e pôde ser separado por filtração. Dada a sua extrema sensibilidade ao ar, usou-se um tubo de Schlenk duplo (Figura 2.1), o que permitiu efectuar a síntese e a filtração no mesmo recipiente.

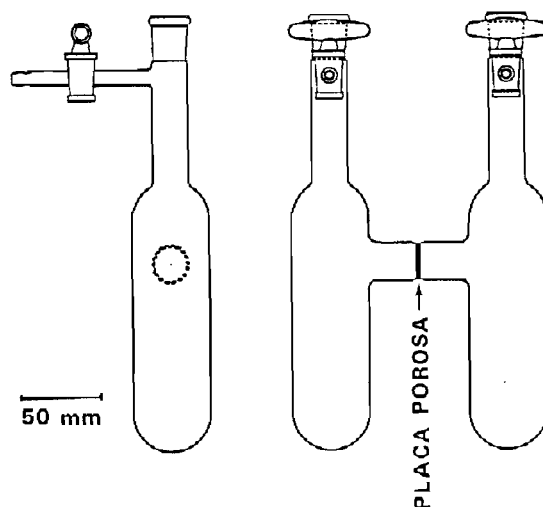
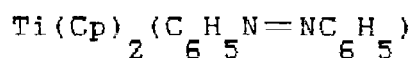


Figura 2.1 - Tubo de Schlenk usado na síntese do



Uma análise elementar realizada logo após a preparação deu:

$\text{TiC}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$ Req. %C 73.3; %H 5.6; %N 7.8
Exp. %C 73.5; %H 5.7; %N 7.9

No entanto, a mesma amostra deixada à temperatura ambiente numa caixa de luvas apresentava, um dia depois, a seguinte análise:

%C 69.4; %H 5.3; %N 7.4

Por se temer que esta alteração fosse devida a decomposição térmica, as ampolas destinadas às experiências de calorimetria de solução-reacção foram cheias imediatamente após a preparação do composto e guardadas a -20°C . Assim, suspeita-se que as complicações observadas durante os estudos termoquímicos (ver Capítulo 3) estejam relacionadas com a sensibilidade deste composto ao oxigénio e à humidade, tanto no estado sólido como em solução.

$\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)$: Ao contrário do análogo de titânio, este complexo é estável ao ar, mesmo em solução. Foi preparado por reacção de $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{H}_2$ sublimado com azobenzeno (também sublimado), em THF ao refluxo [61]. A mistura reaccional foi levada à secura e transferida para um sublimador. Depois de cinco dias em vácuo a $50-60^{\circ}\text{C}$, o hidrazobenzeno formado na

reação e o excesso de azobenzeno tinham sido removidos. O resíduo vermelho escuro deu a seguinte análise:

$\text{MoC}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$ Req. %C 64.7; %H 4.9; %N 6.9
Exp. %C 63.7; %H 5.1; %N 7.1

$\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$: Este complexo foi preparado por reação de $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ com $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$, em tolueno [62], e purificado por recristalização de pentano. A amostra assim obtida foi caracterizada por comparação do seu espectro de ^1H R.M.N. em acetona deuterada com dados da literatura [62,63].

$\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ $\delta(\text{ppm})$: 4.20(10H, Cp); 1.6 (4H, C_2H_4)

$\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)$: Fez-se reagir $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{H}_2$ sublimado com difenilacetileno, em tolueno ao refluxo [64]. O complexo resultante foi purificado por múltiplas recristalizações de tolueno/pentano. O espectro de ^1H R.M.N. em benzeno deuterado é comparável com os dados da literatura para uma amostra semelhante dissolvida em CS_2 [64]:

$\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)$ $\delta(\text{ppm})$: 4.6(10H, Cp); 7.20-7.45(5.5H, C_6H_5); 7.70, 7.80 (4.5H, C_6H_6)

$\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{R}_2$ (R= C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$): A síntese destes complexos fez-se por reacção de $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ com o alquil-lítio correspondente, em éter etílico [65]. O dietilo foi purificado por cromatografia em coluna de SiO_2 (Merck 60-40 mesh), usando pentano como eluente, e posteriormente sublimado (60°C ; 0.1 Pa). Nas mesmas condições o dibutilo não sublima e, por isso, depois de cromatografado, foi recristalizado de pentano. Obtiveram-se as seguintes análises elementares:

$\text{MoC}_{14}\text{H}_{20}$ Req. %C 59.3; %H 7.1

Exp. %C 59.7; %H 7.1

$\text{MoC}_{18}\text{H}_{28}$ Req. %C 63.5; %H 8.3

Exp. %C 63.3; %H 8.4

Arrefecendo uma solução saturada de $\text{Mo}(\text{Cp})_2(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ em etanol a -20°C , durante alguns dias, foi possível fazer crescer cristais adequados para a determinação da respectiva estrutura de raios-X (ver Figura 4.5)

2.1.2 - Ligandos e reagentes auxiliares

Quase todos os ligandos e reagentes auxiliares utilizados nas sínteses e nos ensaios termoquímicos eram de origem comercial e não sofreram purificação adicional.

O trans-azobenzeno foi preparado segundo a técnica descrita em [66]. Depois de cromatografado em coluna de SiO_2 (Merck 60-40 mesh), usando como eluente uma mistura (9:1) de éter de petróleo (40-60)/éter etílico [67], foi seco em vácuo e finalmente sublimado a 60°C .

Para sintetizar o cis-azobenzeno usou-se uma adaptação dos processos referidos em [67] e [68]. O isolamento e a purificação deste composto foram realizados ao abrigo da luz. Irradiou-se (lâmpada de tungsténio, 200 W) uma solução saturada de trans-azobenzeno em ácido acético durante cerca de 16 h a 0°C . Adicionaram-se 450 ml de H_2O , para precipitar quase completamente o isómero trans, o qual se separou por filtração. O filtrado foi diluído com mais 500 ml de H_2O , tendo precipitado ainda algum trans-azobenzeno. A solução foi de novo filtrada e extraiu-se o azobenzeno (mistura dos dois isómeros) com clorofórmio. O extracto orgânico foi levado à secura sem aquecer, dissolvido em éter de petróleo (40-60) e transferido para uma coluna de SiO_2 (Merck 60-40 mesh) feita no mesmo solvente (altura da coluna 40 cm; diâmetro 4 cm). O isómero trans, laranja claro, foi eluído com éter de petróleo (40-60) contendo 0.5% (v/v) de éter etílico. O isómero cis, laranja escuro, foi deslocado com uma mistura (9:1) de éter de petróleo (40-60)/éter etílico. Este foi depois seco em vácuo à temperatura ambiente, durante um dia, e guardado numa arca frigorífica a -20°C . A sua pureza foi testada por cromatografia

em camada fina, usando uma placa comercial da Merck coberta com sílica gel 60F₂₅₄.

A amostra de difenilacetileno usada na determinação da respectiva entalpia de sublimação era da marca Janssen (99% de pureza) e foi sublimada antes de iniciar as experiências.

Para testar o calorímetro de solução-reacção usou-se tris-hidroximetilaminometano (THAM) da Aldrich (Gold Label, 99.9% de pureza). Este reagente foi seco numa estufa a 80 °C, durante 24 h, e mantido num excicador em vácuo, sob pentóxido de fósforo, durante 72 h.

2.1.3 - Soluções usadas em calorimetria de solução-reacção

Nos ensaios de calorimetria de solução-reacção usaram-se dois tipos de soluções: HCl 1.34 M em éter isopropílico e I₂ em tolueno.

Solução de HCl 1.34 M em éter isopropílico: Para preparar esta solução recorreu-se à montagem esquematizada na Figura 2.2. O éter isopropílico era, em primeiro lugar, seco sob sódio/benzofenona e destilado sob atmosfera inerte para dentro do frasco 1. Em seguida, as restantes partes da montagem eram desarejadas e a cabeça do borbulhador 2 ajustada ao frasco 1. O H₂SO₄ contido na ampola 3 era então adicionado a NaCl anidro, produzindo-se HCl gasoso que borbulhava no éter

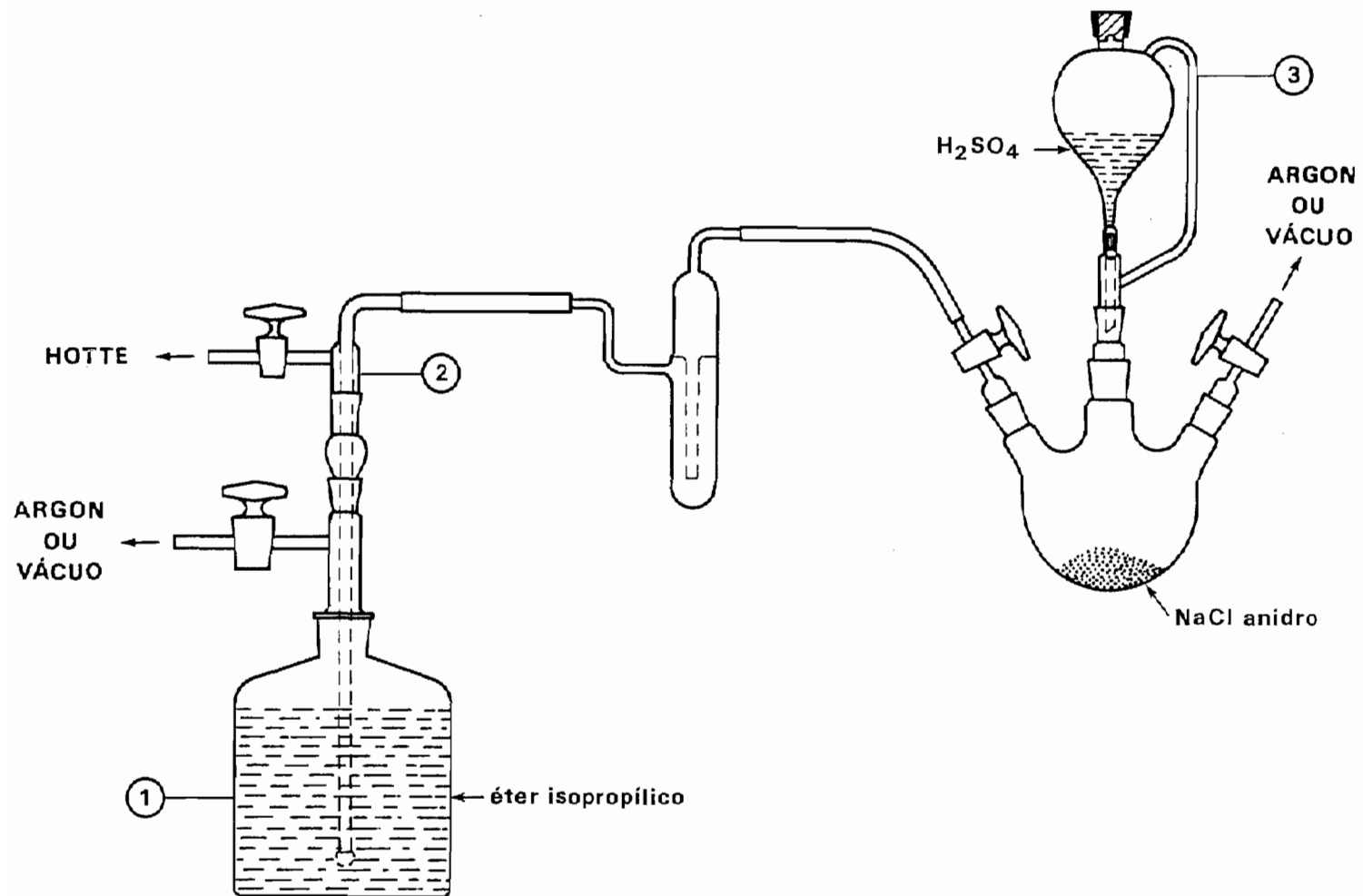


Figura 2.2 - Montagem usada na preparação das soluções de ácido clorídrico em éter isopropílico (ver texto)

isopropílico. No final, extraíam-se 5 ml da solução e adicionavam-se a 100 ml de uma solução aquosa de NaOH 0.1 M. O excesso de NaOH era titulado com HCl aquoso 0.1 M até ao ponto de viragem da fenolftaleína. O título da solução HCl/éter isopropílico determinava-se por diferença e era acertado a 1.34 M adicionando éter isopropílico ou fazendo borbulhar novamente HCl. A mistura era transferida para o vaso calorimétrico (contendo já a ampola do composto a estudar e previamente purgado com gás inerte) com o auxílio da bureta-Schlenk representada na Figura 2.3.

Solução de I_2 em tolueno: Usou-se sempre I_2 a.r. da marca Mallinckrodt Chemical Works sem qualquer purificação adicional. O tolueno (Merck p.a. 99.5% de pureza) também não foi purificado, com excepção do utilizado no estudo do complexo $Ti(Cp)_2(C_6H_5N=NC_6H_5)$. Todos os ensaios foram efectuados sob atmosfera inerte, conseguida fazendo borbulhar argon U ou azoto U na solução contida no vaso calorimétrico, durante cerca de 45 minutos.

O sistema $Ti(Cp)_2(C_6H_5N=NC_6H_5)$ exigiu cuidados especiais. Neste caso, o solvente era destilado sob sódio/benzofenona e guardado sob atmosfera inerte (ver frasco 1 na Figura 2.2). Depois de transferido para a bureta-Schlenk atrás referida (Figura 2.3), era introduzido no vaso calorimétrico, já purgado, contendo o I_2 e a ampola com o complexo.

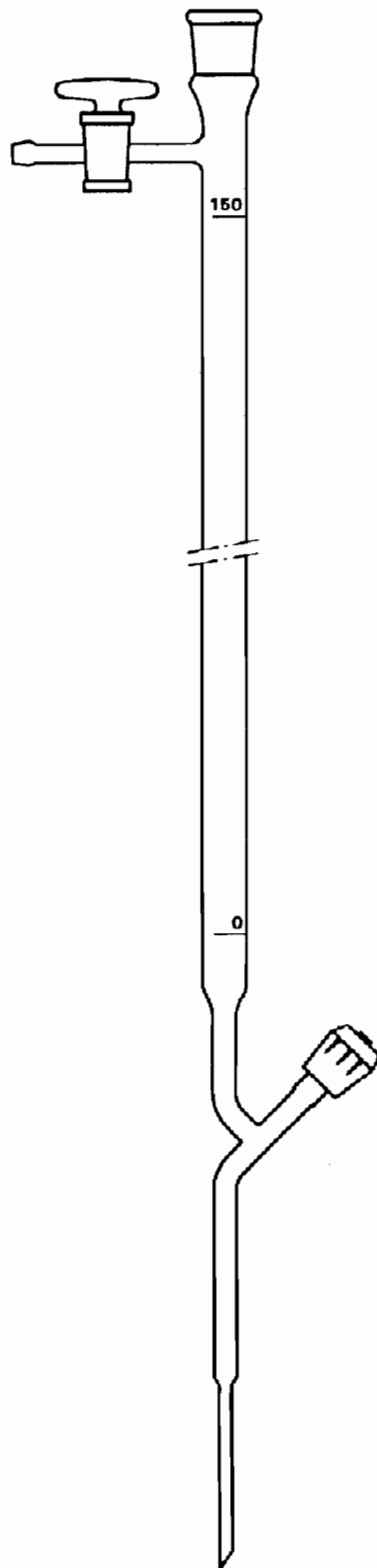


Figura 2.3 - Bureta-Schlenk

2.2 - Célula de Knudsen

A célula de Knudsen foi usada para medir as entalpias de sublimação de alguns dos compostos estudados nesta tese. A sua construção baseou-se num modelo anterior [69,70], tendo-se mantido o objectivo de efectuar experiências com compostos organometálicos sensíveis ao ar. As principais modificações consistiram num novo projecto da câmara e da linha de vácuo, que permitiu tornar o sistema mais robusto e a acção das bombas de vácuo mais eficiente. Para além disso, e como se verá adiante, o processo agora empregue para abrir os orifícios de efusão permite obtê-los com uma forma muito regular, o que não acontecia no sistema mais antigo. O método de cálculo das pressões de vapor (ver equação 2.8) e o procedimento experimental não foram significativamente alterados. Recorreu-se novamente ao ferroceno para testar o sistema.

Nos parágrafos que se seguem refere-se a importância da medida da entalpia de sublimação dentro do âmbito desta tese, resumem-se os princípios básicos do método de Knudsen e descreve-se a aparelhagem usada, a sua operação e os testes realizados. Uma discussão mais detalhada da equação utilizada no cálculo das pressões de vapor e das aproximações envolvidas na obtenção das entalpias de sublimação padrão a partir dos valores de $\Delta H_{\text{sub m}}^{\circ}$ medidos experimentalmente encontra-se no Apêndice 5.1.

2.2.1 - Considerações gerais

A entalpia de formação de um sólido reflecte interacções intra e intermoleculares. Para analisar apenas as energias das ligações químicas é, pois, necessário descontar a contribuição intermolecular, o que pode ser feito calculando a entalpia de formação da substância no estado de gás perfeito. A determinação desta grandeza torna-se imediata se a entalpia de sublimação padrão for conhecida:

$$\Delta H_{f m}^{\circ}(g) = \Delta H_{f m}^{\circ}(s) + \Delta H_{sub m}^{\circ} \quad (2.1)$$

Os métodos experimentais usados na medida de entalpias de sublimação são assunto de vários artigos e monografias [16,71-76]. É costume dividi-los em dois grupos, consoante o respectivo princípio de funcionamento: (1) métodos calorimétricos, que envolvem a determinação da entalpia necessária para vaporizar isotérmicamente uma quantidade conhecida de sólido; (2) métodos que se baseiam no estudo da variação da pressão de vapor do sólido com a temperatura e, por exemplo, na aplicação da equação de Clausius-Clapeyron integrada [77]:

$$\ln p = - \frac{\Delta H_{sub m}^{\circ}}{RT} + B \quad (2.2)$$

Estes últimos podem ainda classificar-se em estáticos, se a substância em estudo é encerrada num recipiente estanque e a sua pressão de vapor medida com um manómetro; ou dinâmicos, quando o reservatório é aberto e a pressão de vapor é calculada a partir da variação de massa por unidade de tempo.

O método desenvolvido por Knudsen no início do século [78-80] é, sem dúvida, o mais divulgado. Na sua variante mais simples (a usada nesta tese), a substância a estudar é encerrada numa célula possuindo uma pequena abertura circular por onde o vapor se pode escapar (trata-se pois de um método dinâmico). Esta célula é colocada numa câmara de vácuo e mantida a temperatura constante durante a experiência. Se o número de moléculas que saem pelo orifício na unidade de tempo for suficientemente pequeno, pode admitir-se que a pressão no interior da célula é a pressão de vapor da substância. Se para além disso o vapor se comportar como um gás perfeito, a pressão exterior, p_{ext} , for nula e o orifício não tiver espessura verifica-se que [72-76,81]:

$$p = \frac{m}{At} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

sendo p a pressão de vapor da substância, m a massa perdida por efusão durante o tempo t , A a área do orifício, M o peso molecular do composto em estudo, R a constante dos gases

perfeitos e T a temperatura absoluta. O valor de m é determinado pesando a célula no início e no fim de cada ensaio.

Na prática é impossível trabalhar com orifícios de espessura nula e, nessas condições, é necessário introduzir na equação (2.3) dois parâmetros correctivos, conhecidos respectivamente por factor de Clausing, K_c , e factor de Hiby e Pahl, K_{hp} (ver Apêndice 5.1):

$$p = \frac{m}{At} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \frac{1}{K_c K_{hp}} \quad (2.4)$$

sendo:

$$K_c = \frac{8r}{8r+3l} \quad (2.5)$$

e

$$K_{hp} = 1 + \frac{0.48r}{2\lambda} \quad (2.6)$$

Nas equações anteriores, r, é o raio do furo e l a sua espessura; λ é o livre percurso médio da molécula em estudo dado por:

$$\lambda = \frac{kT}{2^{1/2} \pi \sigma^2 p} \quad (2.7)$$

onde k representa a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, σ o diâmetro de colisão do gás (que pode ser estimado a partir de dados estruturais [70,82,83]) e p a pressão de vapor. Substituindo (2.5) e (2.6) em (2.4) obtém-se a equação em que se basearam os cálculos das pressões de vapor às várias temperaturas, na presente tese:

$$p = \frac{m}{At} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{8r+31}{8r} \right) \left[\frac{1}{1 + 0.48r/(2\lambda)} \right] \quad (2.8)$$

A aplicação desta equação requer o uso de um método iterativo, já que λ depende da pressão de vapor da substância. O processo consiste em estimar inicialmente p pela equação (2.8) ignorando o factor de Hiby e Pahl; o resultado obtido é, em seguida, utilizado para calcular o livre percurso médio. O valor de λ é por sua vez substituído na equação (2.8), calculando-se um novo valor de p , e assim sucessivamente até se atingir uma convergência aceitável.

Para que a pressão de vapor dada por (2.8) corresponda a condições de saturação é necessário que a presença do furo não perturbe o equilíbrio entre o sólido e o gás. No entanto, a efusão provoca sempre um abaixamento de pressão no interior da célula. Encontram-se na literatura [74,84] várias equações que permitem calcular a pressão de vapor do sólido no equilíbrio com base nas pressões de vapor medidas experimentalmente. Uma das mais utilizadas é a equação (2.9) (ver Apêndice 5.1):

$$p = p^s - p K_c \frac{A}{A'} \left(\frac{1}{\alpha_c} + \frac{1}{K'_c} - 2 \right) \quad (2.9)$$

onde p e p^s representam respectivamente a pressão de vapor medida experimentalmente e a pressão de vapor de saturação; K_c e K'_c são os factores de Clausing para o furo e para a célula; A e A' são áreas do furo e da secção da célula e α_c é o coeficiente de condensação da substância, ou seja, a razão entre o número de moléculas que condensam e o número total das que embatem na superfície do sólido. Esta equação prevê que, representando graficamente p em função de $p K_c A/A'$ obtém-se uma recta cuja ordenada na origem é a pressão de vapor de saturação. Deste modo, realizando experiências a temperatura constante com vários orifícios (variando portanto o produto $A K_c$) é possível calcular p^s . Repetindo o processo a temperaturas diferentes pode obter-se um valor para a entalpia de sublimação da substância representando $\ln p^s$ em função de $1/T$. A validade deste método depende obviamente do grau de confiança das pressões de saturação estimadas pela equação (2.9) o qual é difícil (ou mesmo impossível) de prever. Assim, habitualmente, calcula-se $\Delta_{sub m}^0 H$ a partir das pressões de vapor medidas experimentalmente pois, em geral, o efeito de se trabalhar fora do equilíbrio não afecta significativamente a entalpia medida [75].

As experiências em que se faz variar a área do furo são, no entanto, muito importantes para testar a ausência ou a

presença do chamado efeito de auto-arrefecimento. Este efeito relaciona-se com uma evaporação rápida da amostra que provoca um arrefecimento acentuado à sua superfície, o qual não é compensado pela transferência de calor a partir do banho termostático. Tal problema origina erros por defeito nas pressões de vapor, visto que estas são calculadas a uma temperatura superior (a do banho termostático) à real, e tende a agravar-se com o aumento da área do furo. Daqui resulta uma diminuição do declive da representação de Clausius-Clapeyron e consequentemente da entalpia de sublimação.

2.2.2 - Descrição

A célula de Knudsen (Figura 2.4) consiste num recipiente cilíndrico em bronze, com 15 mm de diâmetro interno e 15 mm de altura, fechado por uma tampa também em bronze. Esta possui um rasgo circular com 7 mm de diâmetro, o qual é coberto por uma lâmina de cobre com espessura conhecida (Cu 99.9% da Goodfellow Metals), soldada a prata, onde se abriu um orifício circular com diâmetro inferior a 1.5 mm. Para obter orifícios regulares a lâmina de cobre que se pretende aproveitar é comprimida entre várias outras, sendo o conjunto furado ao torno. A Figura 2.5 mostra microfotografias de alguns dos furos efectuados. As tampas usadas nesta tese possuíam orifícios com espessura $l = 2.09 \times 10^{-3}$ cm e áreas $A = 4.00 \times 10^{-3}$, 4.54×10^{-3} e 7.68×10^{-3} cm². Os

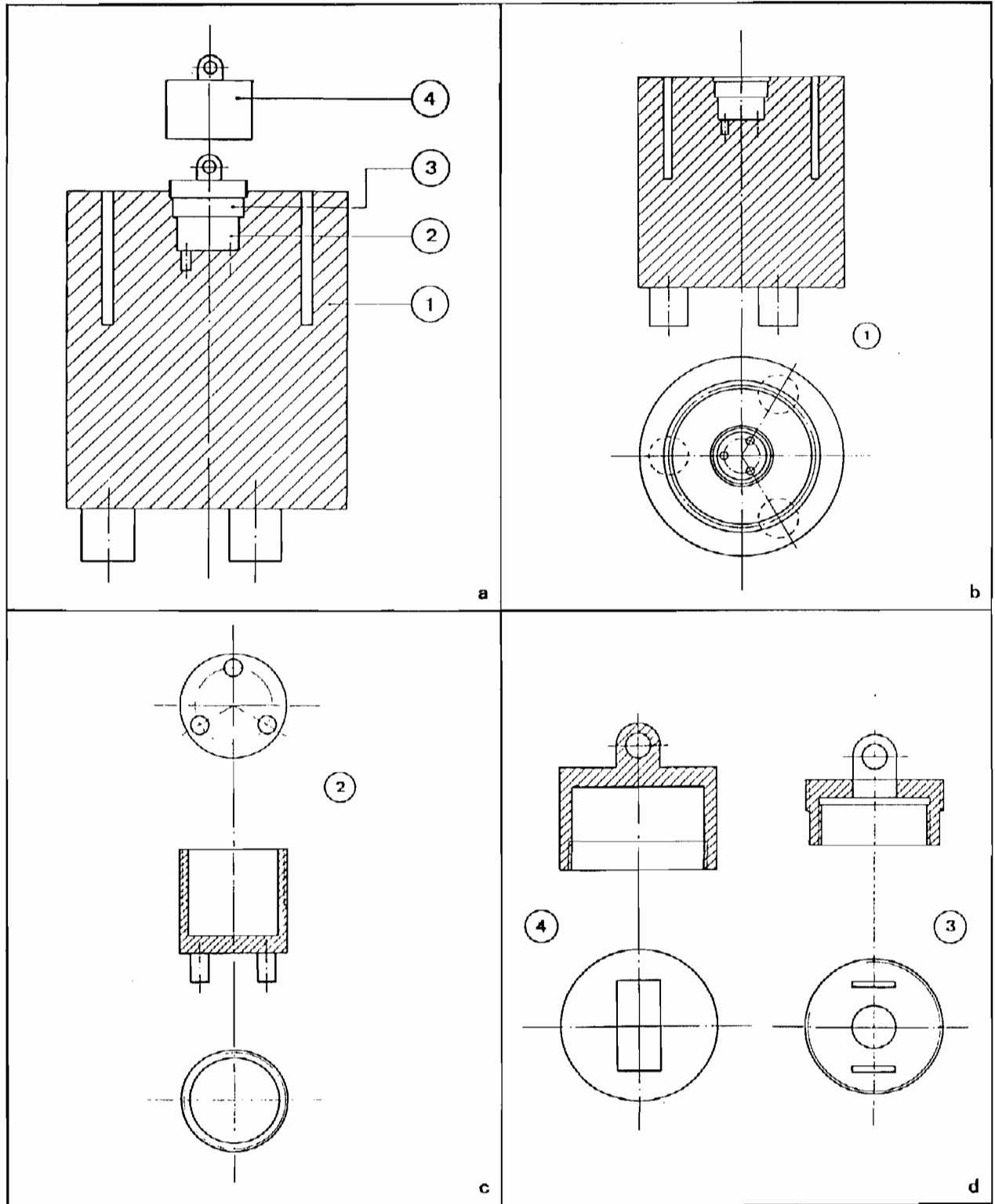


Figura 2.4 - Célula de Knudsen [70]: (1) bloco de latão (suporte da câmara de vácuo); (2) base da célula de Knudsen; (3) tampa perfurada; (4) tampa estanque

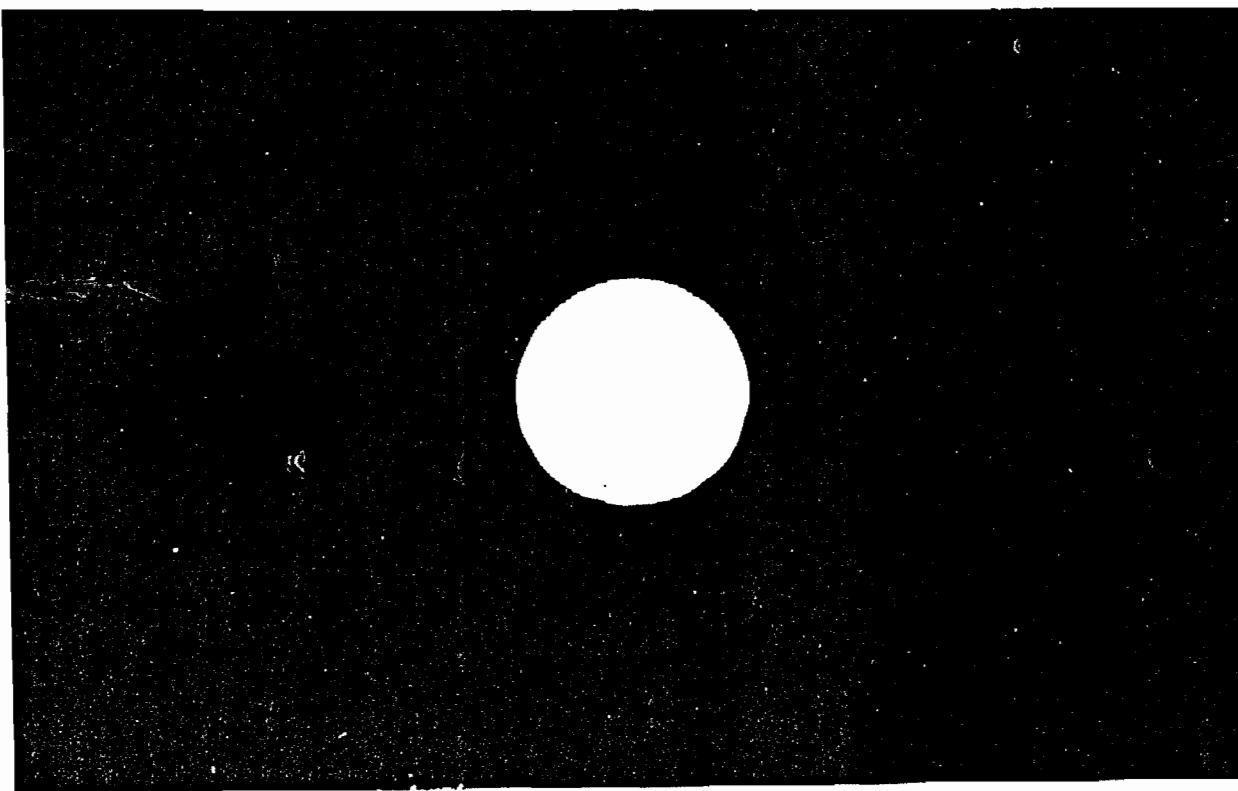
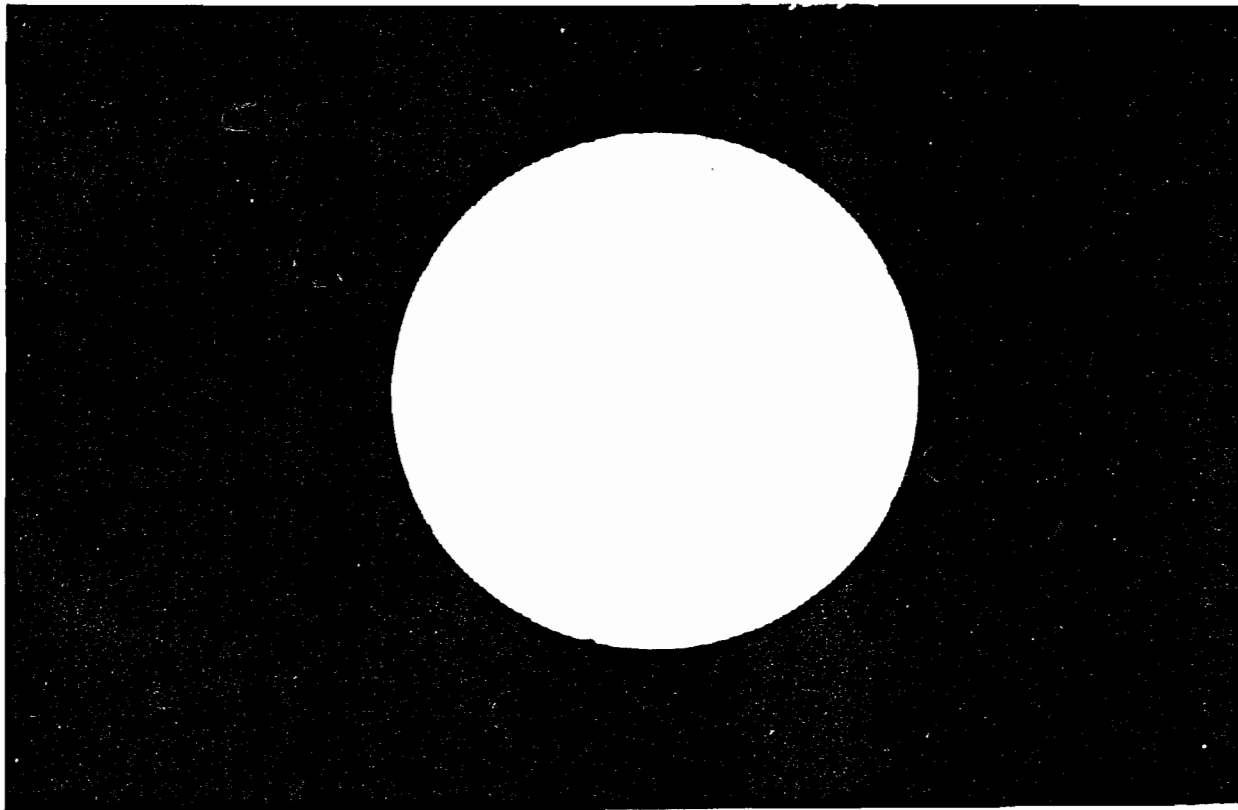


Figura 2.5 - Furos da célula de Knudsen fotografados ao microscópio (ampliação 66x)

valores das áreas foram determinados com um planímetro a partir de decalques das projecções dos furos ampliadas com o auxílio de um microscópio metalúrgico.

A Figura 2.4 mostra ainda que a célula pode ser completamente fechada por uma segunda tampa estanque, também em bronze. Recorre-se a esta tampa sempre que se estuda um composto instável ao ar e é necessário manusear a célula fora da câmara de vácuo.

O conjunto acima descrito encaixa perfeitamente num bloco de latão cilíndrico, com 94 mm de altura e 80 mm de diâmetro, que serve de base à câmara de vácuo. Esta (Figura 2.6) é constituída por um tubo de latão com 60 mm de diâmetro interno e 190 mm de altura, fechado no topo superior por uma tampa circular fixada por seis parafusos; possui ainda uma torneira de alto vácuo ligada a uma linha de azoto.

A câmara de vácuo comunica com o sistema de bombagem por intermédio de uma linha em aço inox que inclui uma "trap" arrefecida a azoto líquido (Figura 2.6).

O vácuo primário é assegurado por uma bomba rotatória Edwards ES 200 e o alto vácuo por uma bomba difusora E04 da mesma marca. Esta é arrefecida a água e possui à cabeça uma "trap" de azoto líquido que evita a entrada de vapores de óleo na linha de vácuo. A "trap" da bomba difusora é atestada automaticamente a partir de um reservatório com azoto líquido fechado por uma electroválvula controlada por um temporizador.

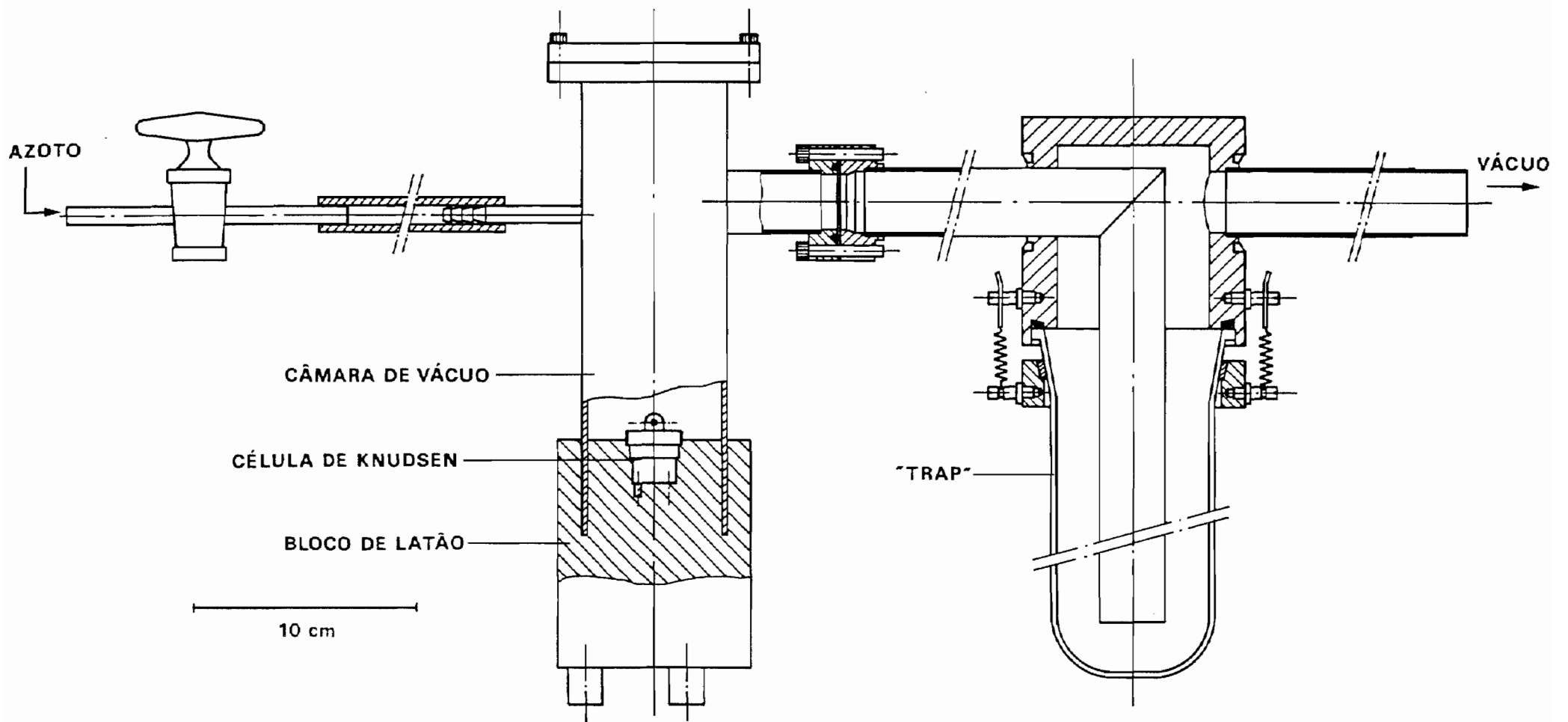


Figura 2.6 - Esquema geral do sistema para medida de entalpias de sublimação

A verificação do vácuo primário faz-se com uma unidade Pirani 11 da Edwards e o alto vácuo é medido à cabeça da bomba difusora com uma Penning 8 da mesma marca.

O bloco de latão e parte da câmara de vácuo encontram-se mergulhados num banho de água cuja temperatura é mantida a $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ por um termostato Haake ED "Unitherm" e é medida com um termómetro de centésimos Amarell. O sistema de termostatização utilizado permite efectuar experiências até um limite de 60°C .

2.2.3 - Modo de funcionamento

A instalação atrás descrita foi projectada tendo em vista a medida de entalpias de sublimação de compostos sensíveis ao ar. Neste caso, adoptava-se geralmente a seguinte técnica experimental:

A base da célula (2, Figura 2.4) era encaixada na base do tubo de Schlenk representado na Figura 2.7 e desarejada juntamente com a tampa furada (3, Figura 2.4) que se pretendia utilizar. Seguidamente, era cheia com o composto a estudar e coberta com a referida tampa. Por último, introduzia-se no Schlenk a tampa estanque (4, Figura 2.4) e procedia-se a novo desarejamento antes de a enroscar.

O conjunto estava então pronto a ser pesado, ao ar, com uma precisão de $\pm 10^{-5}$ g, numa balança Sartorius 2474.

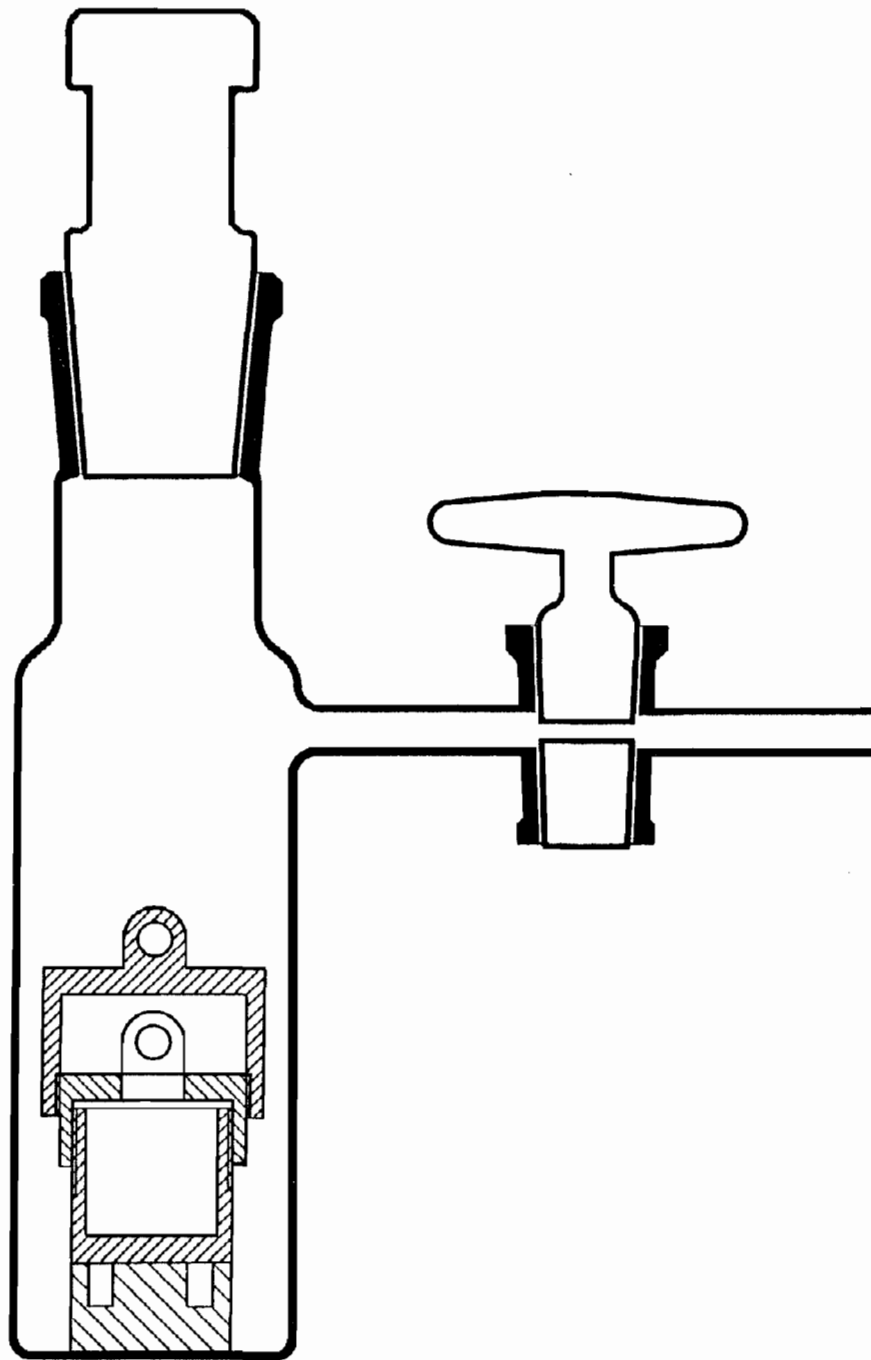


Figura 2.7 - Célula de Knudsen no interior do tubo de Schlenk

Depois da pesagem a base e a parede lateral da célula eram revestidas com um filme de Apiezon N, com o objectivo de melhorar a transferência de calor entre o banho termostático e a substância (Edwards e Kington [82] verificaram que, no caso do ferroceno, esta operação fazia aumentar a perda de massa em cerca de 5%).

Com o auxílio de duas ferramentas concebidas para o efeito (Figura 2.8), o conjunto era então introduzido na câmara de vácuo sob atmosfera de azoto, retirava-se a tampa estanque e ajustava-se a célula no bloco de latão (1, Figura 2.4). A câmara era fechada, procedendo-se imediatamente a um desarejamento muito rápido. Finalmente, a célula era deixada a termostatar, durante 30 a 45 min, sob atmosfera de azoto.

Decorrido este período ligava-se o sistema à bomba rotatória que, em cerca de 10 s, baixava a pressão a menos de 13 Pa, entrando então em acção a bomba difusora; tomava-se este instante como o início da experiência. Por último, quando se atingiam 10^{-3} Pa, mergulhava-se a "trap" da Figura 2.6 em azoto líquido. O controlo do alto vácuo ao longo do tempo, com a Penning 8, permitiu concluir que, de um modo geral, na zona de medida a pressão descia até 10^{-3} Pa em cerca de 90 s, estabilizando abaixo 3×10^{-5} Pa ao fim de 30 min.

A duração aproximada de cada ensaio era estabelecida tendo em conta que o período de bombeamento deve ser suficientemente longo para que a quantidade de substância evaporada possa ser

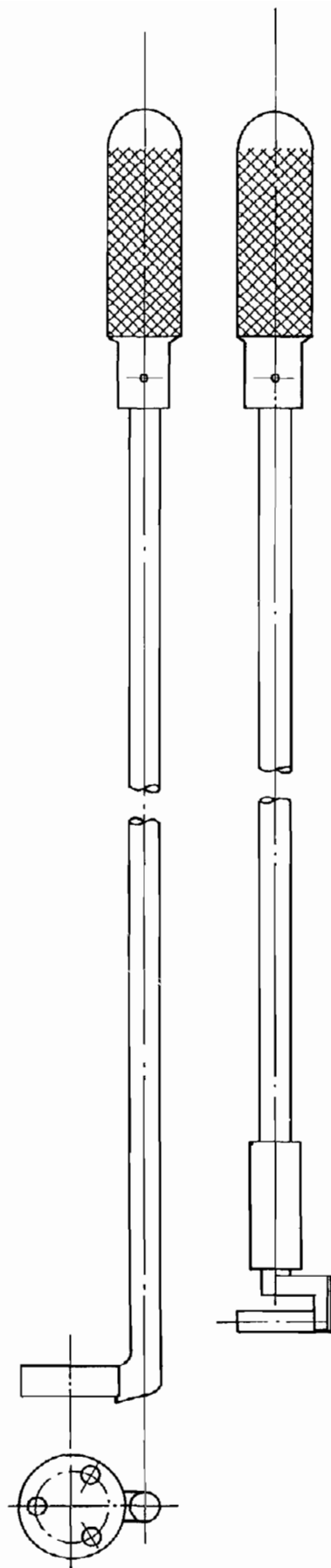


Figura 2.8 - Ferramentas para manuseamento da célula de Knudsen
no interior da câmara de vácuo

determinada com um erro relativo pequeno (7-10 mg). O tempo era medido ao segundo com um cronómetro.

Para terminar a experiência retirava-se o arrefecimento à "trap" da linha de vácuo, cortava-se a ligação entre o sistema e a bomba difusora e rapidamente introduzia-se azoto na câmara de vácuo. No instante em que se interrompia o vácuo, parava-se o cronómetro.

Introduzia-se a tampa estanque na câmara de vácuo e procedia-se a um breve desarejamento. A célula era fechada sob atmosfera inerte, retirada da câmara de vácuo, cuidadosamente limpa para remover o Apiezon N e, por último, pesada.

Ficava assim a conhecer-se a massa, m , perdida por efusão durante o tempo, t , em que tinha decorrido a experiência. Com base nestes dados e na equação (2.8) foi possível calcular a pressão de vapor da substância em estudo, à temperatura do banho termostático. Efectuando várias experiências a diferentes temperaturas determinou-se a respectiva entalpia de sublimação pela equação (2.2).

Resta acrescentar que se a substância em estudo não fosse sensível ao ar eram dispensáveis as operações de desarejamento, bem como o uso da tampa estanque.

2.2.4 - Testes

A aparelhagem descrita foi testada determinando a entalpia de sublimação do ferroceno com três furos diferentes e comparando os resultados obtidos com os publicados na literatura. Este composto foi escolhido para aferir a instalação, essencialmente por três razões: é um composto organometálico da família dos bis-ciclopentadienilo, sendo portanto semelhante às substâncias estudadas nesta tese; é fácil de obter com um elevado grau de pureza; e, finalmente, a respectiva entalpia de sublimação foi determinada por vários autores com aparelhagens e métodos diferentes, existindo uma concordância razoável entre as várias determinações (Tabela 2.5).

As pressões de vapor foram calculadas pela equação (2.8), utilizando o método iterativo atrás descrito.

Admitiu-se que o diâmetro de colisão, σ , do ferroceno era igual a 736 pm. Este valor foi estimado por Edwards e Kington [82] e corresponde à média aritmética dos diâmetros da molécula segundo os dois eixos de rotação, tendo em conta o raio de van der Waals do hidrogénio.

Os resultados experimentais dos testes estão indicados nas Tabelas 2.1 a 2.3. A regressão linear de $\ln p$ em função de $1/T$ conduziu respectivamente às equações (2.10) a (2.12), todas com coeficientes de correlação iguais a 0.9998:

Tabela 2.1 - Pressões de vapor do ferroceno
(série 1: $A = 7.68 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$; $r = 4.94 \times 10^{-2} \text{ cm}$; $l = 2.09 \times 10^{-3} \text{ cm}$)

| T/K | t/s | m/g | p/Pa |
|--------|-------|---------|---------|
| 297.65 | 37163 | 0.07672 | 0.75036 |
| 300.84 | 30844 | 0.08877 | 1.03347 |
| 294.41 | 60061 | 0.09280 | 0.56525 |
| 294.42 | 66646 | 0.10259 | 0.56322 |
| 295.24 | 72252 | 0.11956 | 0.60469 |
| 298.11 | 38069 | 0.08444 | 0.80418 |
| 300.79 | 41215 | 0.11782 | 1.02685 |
| 303.22 | 27501 | 0.10118 | 1.30490 |

Tabela 2.2 - Pressões de vapor do ferroceno

(série 2: $A = 4.54 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$; $r = 3.80 \times 10^{-2} \text{ cm}$; $l = 2.09 \times 10^{-3} \text{ cm}$)

| T/K | t/s | m/g | p/Pa |
|--------|-------|---------|---------|
| 294.69 | 82616 | 0.08310 | 0.62915 |
| 295.83 | 40820 | 0.04545 | 0.69548 |
| 297.25 | 39704 | 0.05144 | 0.80673 |
| 298.58 | 28620 | 0.04182 | 0.90743 |
| 299.98 | 52351 | 0.08816 | 1.04146 |
| 301.58 | 26478 | 0.05179 | 1.20355 |

Tabela 2.3 - Pressões de vapor do ferroceno

(série 3: $A = 4.00 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$; $r = 3.57 \times 10^{-2} \text{ cm}$; $l = 2.09 \times 10^{-3} \text{ cm}$)

| T/K | t/s | m/g | p/Pa |
|--------|-------|---------|---------|
| 295.16 | 44755 | 0.04240 | 0.67388 |
| 296.56 | 53914 | 0.05873 | 0.77308 |
| 297.84 | 69491 | 0.08473 | 0.86357 |
| 299.10 | 57046 | 0.07937 | 0.98213 |
| 299.95 | 82078 | 0.12431 | 1.06652 |
| 301.78 | 29906 | 0.05398 | 1.26371 |

$$\text{série 1} \quad \ln p = -(8470.9 \pm 86.4)/T + (28.193 \pm 0.290) \quad (2.10)$$

$$\text{série 2} \quad \ln p = -(8423.6 \pm 79.6)/T + (28.118 \pm 0.267) \quad (2.11)$$

$$\text{série 3} \quad \ln p = -(8470.0 \pm 81.3)/T + (28.300 \pm 0.273) \quad (2.12)$$

Multiplicando cada um dos declives pela constante dos gases perfeitos chegou-se aos seguintes valores para a entalpia de sublimação do ferroceno (o intervalo de incerteza apresentado inclui o factor t de Student para 95% de probabilidade):

$$\begin{aligned} \text{série 1} \quad \Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H &= 70.4 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \text{série 2} \quad \Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H &= 70.0 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \text{série 3} \quad \Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H &= 70.4 \pm 1.9 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

cuja média é: $\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H = 70.3 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

As rectas correspondentes às equações 2.10 a 2.12 estão representadas na Figura 2.9. O facto de todas possuírem um declive muito semelhante parece afastar a hipótese de ocorrência do efeito de auto-arrefecimento. Observa-se também que os resultados das três experiências não são coincidentes mas vão-se aproximando (com um aumento da pressão) à medida que a área do furo diminui. Este comportamento indica que as pressões de vapor medidas não são pressões de equilíbrio. Uma estimativa destas pode ser efectuada ajustando a equação 2.9 aos valores de pressão calculados pelas equações 2.10 a 2.12 às várias temperaturas. Os resultados correspondentes encontram-se

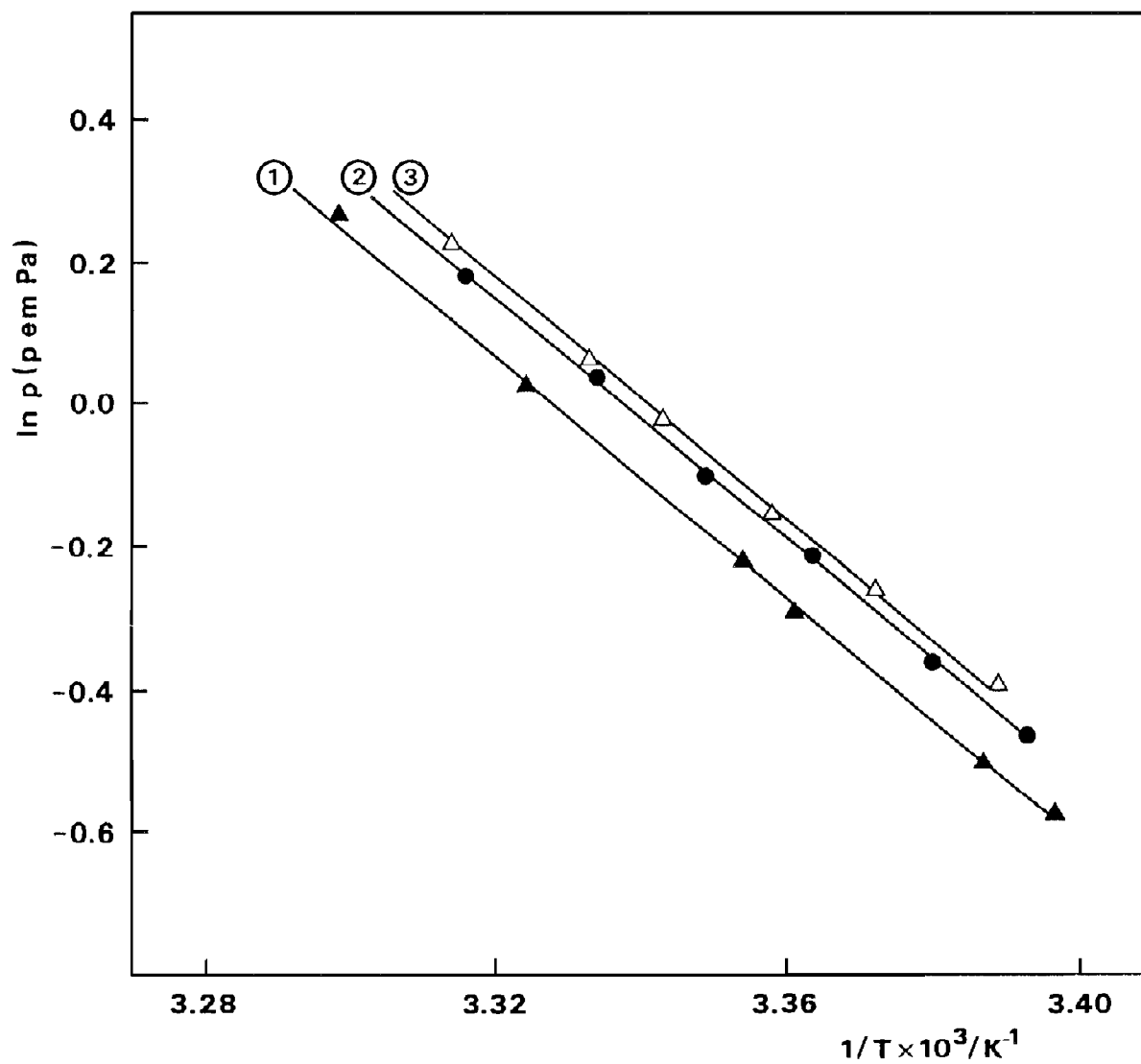


Figura 2.9 - Pressões de vapor do ferroceno obtidas com diferentes furos (\blacktriangle $A= 7.68 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$; \bullet $A= 4.54 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$; \triangle $A= 4.00 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$)

resumidos na Tabela 2.4 e as respectivas correlações são as seguintes ($y = pK_A/A'$):

| | | $\frac{S}{P}$ | |
|---------|-------------------------------|---------------|--------------------|
| (294 K) | $p = -(62.476 \pm 5.087) y +$ | 0.681 | ± 0.009 (2.13) |
| | | | $r = 0.997$ |
| (295 K) | $p = -(62.318 \pm 5.461) y +$ | 0.751 | ± 0.010 (2.14) |
| | | | $r = 0.996$ |
| (296 K) | $p = -(62.160 \pm 5.830) y +$ | 0.827 | ± 0.012 (2.15) |
| | | | $r = 0.996$ |
| (297 K) | $p = -(61.995 \pm 6.187) y +$ | 0.910 | ± 0.015 (2.16) |
| | | | $r = 0.995$ |
| (298 K) | $p = -(61.838 \pm 6.547) y +$ | 1.001 | ± 0.017 (2.17) |
| | | | $r = 0.994$ |
| (299 K) | $p = -(61.677 \pm 6.905) y +$ | 1.100 | ± 0.020 (2.18) |
| | | | $r = 0.994$ |
| (300 K) | $p = -(61.523 \pm 7.259) y +$ | 1.208 | ± 0.023 (2.19) |
| | | | $r = 0.993$ |

Uma vez que as rectas da Figura 2.9 são praticamente paralelas e a equação 2.9 traduz uma relação linear, o valor da entalpia obtido a partir da variação de $\ln p^S$ em função de $1/T$ vem, como seria de esperar, idêntico aos anteriores:

Tabela 2.4 - Pressões de vapor de "equilíbrio" e coeficientes de condensação do ferroceno

($A \times 10^3 / \text{cm}^2 = 7.68, 4.54, 4.00$; $K_c = 0.9844, 0.9798, 0.9785$;
 $A' / \text{cm}^2 = 1.77$; $r' / \text{cm} = 0.75$; $l' = 0.5 \text{cm}$, admitiu-se que a célula estava, como habitualmente, cheia até 2/3 da sua altura total; $K'_c = 0.8$)

| T/K | p_s / Pa | $\alpha \times 10^2$ |
|-----|-------------------|----------------------|
| 294 | 0.681 | 1.6 |
| 295 | 0.751 | " |
| 296 | 0.827 | " |
| 297 | 0.910 | " |
| 298 | 1.001 | " |
| 299 | 1.100 | " |
| 300 | 1.208 | " |

$$\ln p^s = -8422.5/T + 28.26 \quad (2.20)$$

$$\Delta_{\text{sub m}} H^{\circ} = 70.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Assim, torna-se pouco importante conhecer a pressão de vapor de saturação (por estimativa) quando se pretende apenas determinar a entalpia de sublimação de uma substância. A título de exemplo, compara-se na Figura 2.10 a previsão dada pela equação 2.20 com os resultados experimentais de outros autores.

A Tabela 2.4 mostra que o valor de α_c obtido é muito inferior à unidade. Embora não se tenham detectado na literatura dados para o coeficiente de condensação do ferroceno, alguns autores são da opinião que não é de esperar tal resultado, mesmo quando se trabalha fora do equilíbrio [84]. Porém, esta posição é contrariada por outros, pois desconhece-se ainda o modo como α_c depende do fluxo de gás incidente na superfície do sólido [85] e, conseqüentemente, os valores encontrados dependem do método experimental e do método de cálculo utilizados na sua determinação. Felizmente, $\Delta_{\text{sub m}} H^{\circ}$ não é sensível a este problema [75].

Os resultados obtidos para o ferroceno na presente tese permitiram testar a influência da variação de algumas das constantes englobadas na equação 2.8, nomeadamente o diâmetro de colisão, a área do furo e a respectiva espessura, sobre o valor calculado para a entalpia de sublimação. Para além disso,

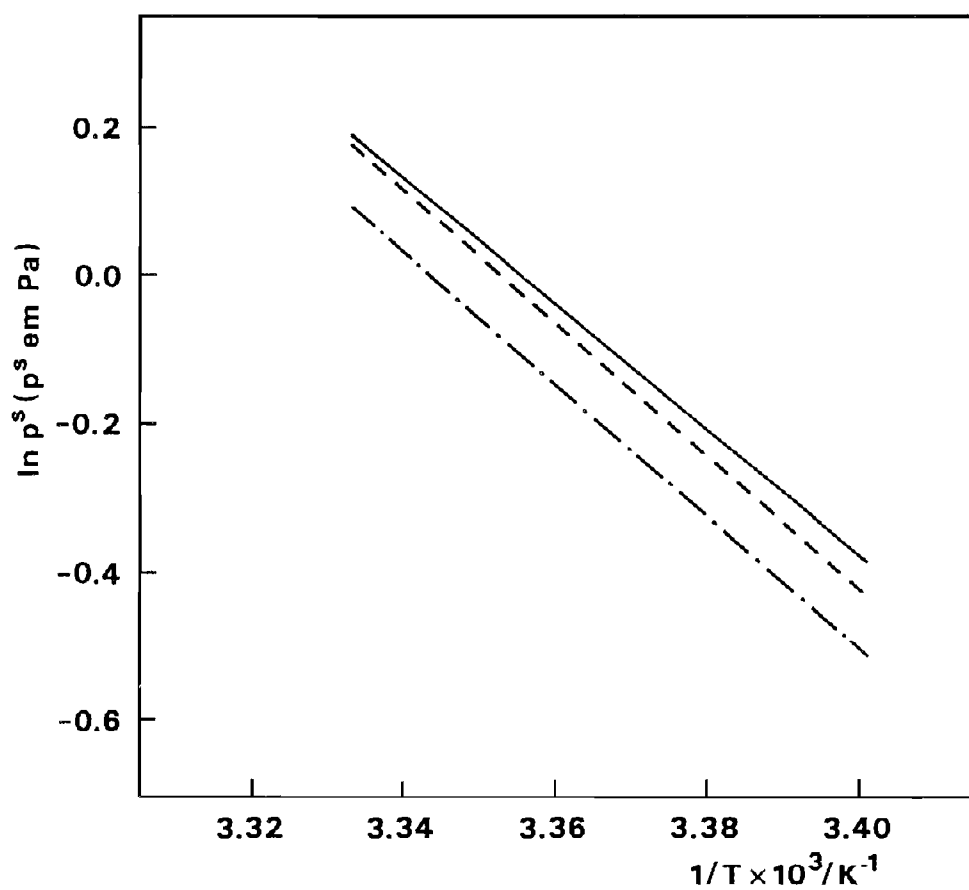


Figura 2.10 - Pressões de vapor de equilíbrio estimadas pela equação 2.20 (—); resultados experimentais de Kruif [87] (---) e de Edwards e Kington [82] (-•-)

analisou-se também o efeito de exprimir o factor de Clausius por duas outras equações diferentes de 2.5, dadas no Apêndice 5.1. Todas estas constantes contribuem para a estimativa inicial da pressão de vapor, da qual depende λ , e, consequentemente, acabam por influenciar o declive da relação $\ln p$ em função de $1/T$. Com base nos ensaios em que $A = 7.68 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ (o caso mais desfavorável) concluiu-se que aumentos de 20% em σ , A e l conduzem respectivamente a variações de 2%, 0.3% e 0.1% em $\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H$. A alteração da expressão usada no cálculo do factor de Clausius não afecta a entalpia de sublimação em mais de 0.1%.

O valor médio de $\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H(\text{FeCp}_2)$ determinado na presente tese é cerca de 3% inferior à média dos restantes valores patentes na Tabela 2.5 ($72.6 \pm 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$). A diferença encontrada sugere que não é possível reivindicar uma exactidão melhor do que 2 ou 3 kJ para os resultados obtidos com a aparelhagem atrás descrita. No entanto, em face do pequeno número de valores de $\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H$ para compostos organometálicos existentes na literatura e da ausência de um método seguro para estimar esta grandeza, pode considerar-se que a exactidão observada é bastante aceitável.

Tabela 2.5 - Entalpia de sublimação do ferroceno a 298.15 K

| Método | Ano | $\Delta H_{\text{sub m}}^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$ | Referência |
|---|------|--|-------------|
| manómetro de condutividade térmica (estático) | 1962 | 72.38±1.26 | 82 |
| Knudsen | 1962 | 73.35±0.42 | 82 |
| Knudsen | 1969 | 72.73±0.54 | 86 |
| Knudsen | 1980 | 72.60±1.36 | 70 |
| manómetro de condutividade térmica (estático) | 1983 | 70.45±0.23 | 87 |
| Torsão - efusão | 1983 | 74.29±0.14 | 87 |
| Knudsen | 1988 | 70.3 ±1.0 | (esta tese) |

2.3 - Calorímetros

2.3.1 - Considerações gerais

A escolha de um método experimental adequado à determinação da entalpia de formação de uma substância é fortemente condicionada pela reactividade dessa substância e pela maior ou menor dificuldade em definir o estado final da reacção escolhida para o efeito. A reacção ideal deve ser completa e conduzir a produtos fáceis de identificar quantitativamente.

É um facto histórico que os termoquímicos interessados em compostos orgânicos elegeram a degradação oxidativa resultante da combustão em oxigénio como a reacção mais conveniente para a determinação das entalpias de formação dessas substâncias [88-90]. Como consequência, as técnicas de calorimetria de combustão desenvolveram-se ao longo dos anos, até atingirem um extraordinário grau de eficiência e precisão.

A medida que o número e importância dos compostos organometálicos iam crescendo, ia também aumentando o interesse na determinação das respectivas entalpias de formação. Dada a preponderância da calorimetria de combustão sobre todos os outros métodos, a tendência inicial foi aplicá-la imediatamente ao estudo termoquímico daquelas substâncias. Porém, encontraram-se enormes dificuldades, dado que muitos destes

compostos oxidam-se espontaneamente em presença de oxigénio ou apresentam combustões incompletas, com estados finais mal definidos. Tais factos levaram a que as atenções se voltassem para outras técnicas e, nos últimos anos, a calorimetria de solução-reacção parece ter-se afirmado como uma das mais importantes no domínio dos compostos organometálicos. Este método permite medir a entalpia associada a transformações químicas que ocorrem em solução, se necessário sob atmosfera inerte. Em geral, parte-se de um complexo organometálico e por reacção deste com um reagente adequado obtém-se um novo composto organometálico entre os produtos. Daqui resulta que só é possível determinar a entalpia de formação de um dos complexos se a do outro for conhecida. Um método para resolver este problema no caso de uma dada família de complexos, consiste em escolher um composto cuja entalpia de formação possa ser determinada por calorimetria de combustão e, simultaneamente, seja um produto ou um reagente de um grande número de reacções estudadas por calorimetria de solução-reacção. Os compostos que mais se aproximam destas condições na família dos bis-ciclopentadienilo são os dicloretos, $M(Cp)_2Cl_2$, alguns dos quais foram estudados por Tel'noi e Rabinovich [91] através de uma bomba estática. Conforme referido na literatura [88-90], a escolha desta técnica oferece sérios riscos de indefinição do estado final, em particular se o cloro gerado na reacção não for completamente reduzido a Cl^- .

Esta e outras dificuldades são mais convenientemente minoradas pelo uso de um calorímetro de combustão de bomba rotativa. Foi assim decidido recorrer a esta técnica para redeterminar a entalpia de formação de vários dicloretos usados como compostos de "referência". Até ao momento apenas foi possível completar as experiências com o $W(Cp)_2Cl_2$. O estudo termoquímico dos restantes complexos que fazem parte da presente tese foi realizado por calorimetria de solução-reacção.

Descrevem-se seguidamente os vários calorímetros utilizados nas experiências.

2.3.2 - Calorímetro de combustão

Para determinar a entalpia de formação do complexo $W(Cp)_2Cl_2$ usou-se um calorímetro de combustão de bomba rotativa pertencente ao Grupo de Termoquímica do Departamento de Química da Universidade de Manchester. O método de operação é essencialmente o descrito em [92], com algumas modificações devidas ao uso de diferente equipamento auxiliar. O aparelho consiste basicamente num vaso de alta pressão - a bomba de combustão - onde ocorre o fenómeno cuja entalpia se pretende medir. A bomba de combustão encontra-se imersa em água contida dentro de um recipiente - o vaso calorimétrico - envolvido por um banho termostático. Com o auxílio de um termómetro é possível medir a variação de temperatura dentro do vaso

calorimétrico ao longo da experiência. Esta variação é originada quer pelo calor libertado durante a reacção quer pela transferência de calor entre o vaso e o banho termostático. No entanto, por análise da curva obtida, é possível descontar este segundo efeito e calcular um ΔT (designado geralmente por ΔT_{ad} ; ver Apêndice 5.2) que traduz a variação de temperatura que se verificaria no vaso calorimétrico se o fenómeno decorresse em condições adiabáticas. Este ΔT_{ad} permite determinar a entalpia da reacção desde que se conheça o equivalente energético do calorímetro, isto é, a quantidade de energia que é necessário fornecer-lhe para que a sua temperatura varie de um kelvin. Como se verá adiante, o equivalente energético pode ser determinado através de uma calibração eléctrica ou por meio da reacção de combustão do ácido benzóico.

A) Descrição

Bomba de combustão

A bomba de combustão está representada na Figura 2.11. O corpo (1) é um vaso com 337 ml de capacidade, construído em aço inox e revestido internamente a platina. Possui uma parede com 8 mm de espessura, capaz de suportar pressões até 25 MPa. Na parte exterior, aproximadamente a meia altura, encontra-se um sistema de rolamentos e rodas dentadas (2), que permite rodar a

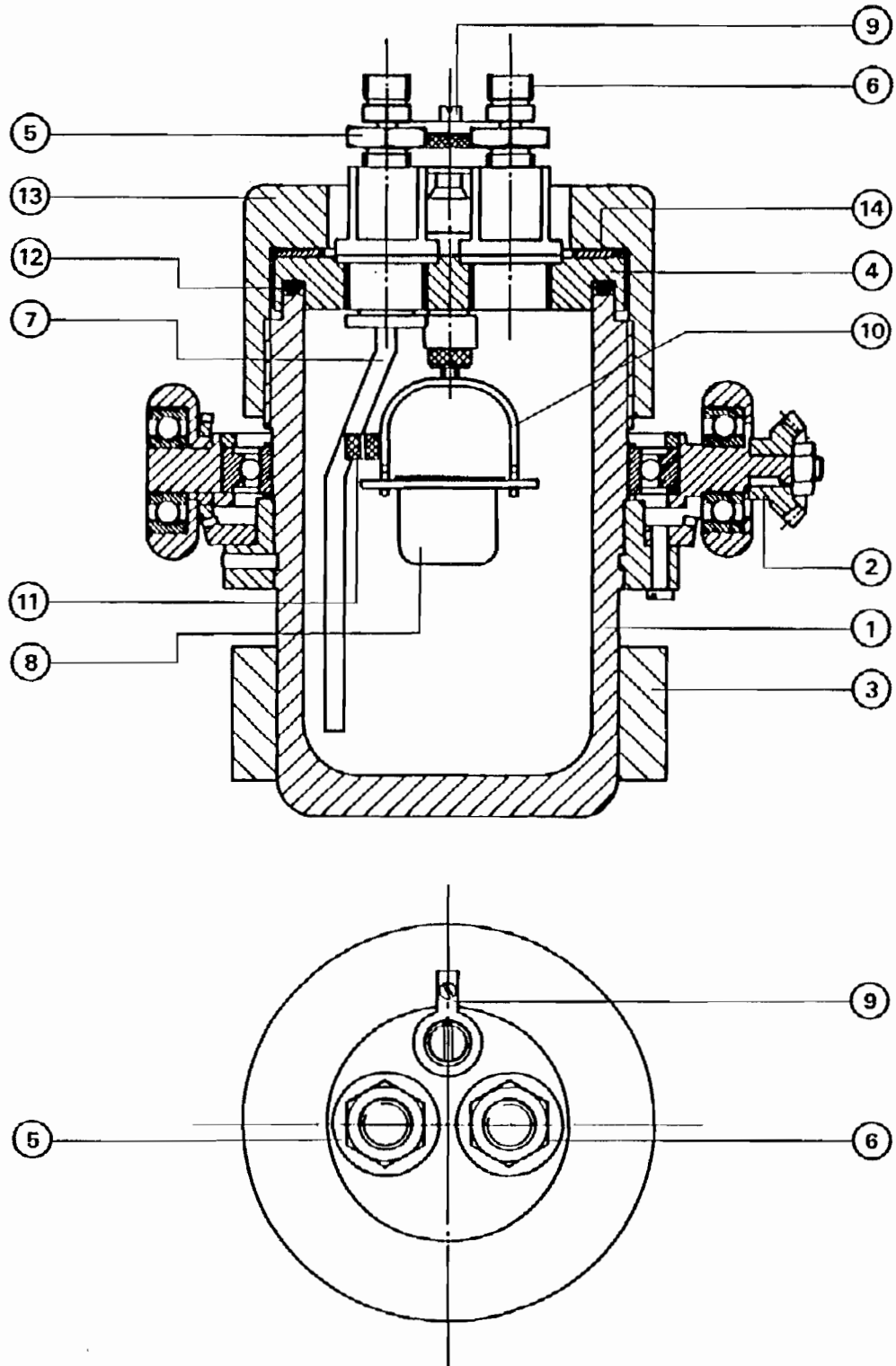


Figura 2.11 - Bomba de combustão (descrição no texto)

bomba simultaneamente nas direcções axial e longitudinal. Junto à base há um anel ajustável (3) que serve de contrapeso à cabeça da bomba, durante a rotação. A cabeça da bomba (4) é também revestida internamente a platina e inclui uma válvula para entrada de gás (5) e outra para saída (6). A válvula 5 comunica com um tubo de platina (7) que permite introduzir o oxigénio junto à base, de modo a não perturbar a amostra colocada no cadinho de platina (8). A ignição das substâncias é conseguida por aplicação de uma diferença de potencial entre dois eléctrodos ligados entre si por um fio de platina com 0.05 mm de diâmetro. A passagem de corrente leva este fio ao rubro e faz arder um fio de algodão, que actua como rastilho, propagando a chama à amostra. Um dos eléctrodos (9) está isolado da cabeça da bomba por uma cinta em Teflon e liga directamente à estrutura de platina (10) que suporta o cadinho. O segundo eléctrodo é o próprio corpo da bomba. As extremidades do fio de platina são fixadas entre duas porcas, estando um destes conjuntos (11) soldado ao suporte do cadinho e o outro (que não se vê na Figura 2.11 por se encontrar em posição diametralmente oposta) fixo ao tubo 7. A junção entre a cabeça e o corpo da bomba é feita por um anel em viton (12), sendo as duas partes apertadas por uma tampa (13) que enrosca directamente no corpo da bomba. Esta tampa está separada da cabeça da bomba por um anel em aço inox (14).

Vaso calorimétrico

As Figuras 2.12 e 2.13 mostram a bomba de combustão colocada no interior do vaso calorimétrico. Este consiste num recipiente com cerca de 4 dm³ de capacidade, construído em latão, com a superfície exterior cromada e a interior revestida a ouro. Pode ser completamente fechado pela tampa 1. Durante as experiências encontra-se repleto de água destilada que circula com o auxílio do agitador 2. Junto a este está colocada uma resistência de aquecimento (que não é visível nas figuras), a qual serve para elevar rapidamente a temperatura do sistema até próximo do valor desejado para o início da experiência. No orifício 3 ajusta-se um termómetro de quartzo destinado a medir a variação de temperatura provocada pela reacção de combustão. A engrenagem que imprime o movimento de rotação à bomba é accionada pelo eixo 4, o qual transmite o movimento de um motor externo. Os contactos da ignição (5) estão colocados na parte superior do vaso calorimétrico.

Banho termostático

O banho termostático (1, Figura 2.14) consiste num tanque cilíndrico em latão cromado, com aproximadamente 60 dm³ de capacidade, no qual circula água por acção de dois agitadores mecânicos. Ao centro situa-se uma cavidade (2) com o formato do

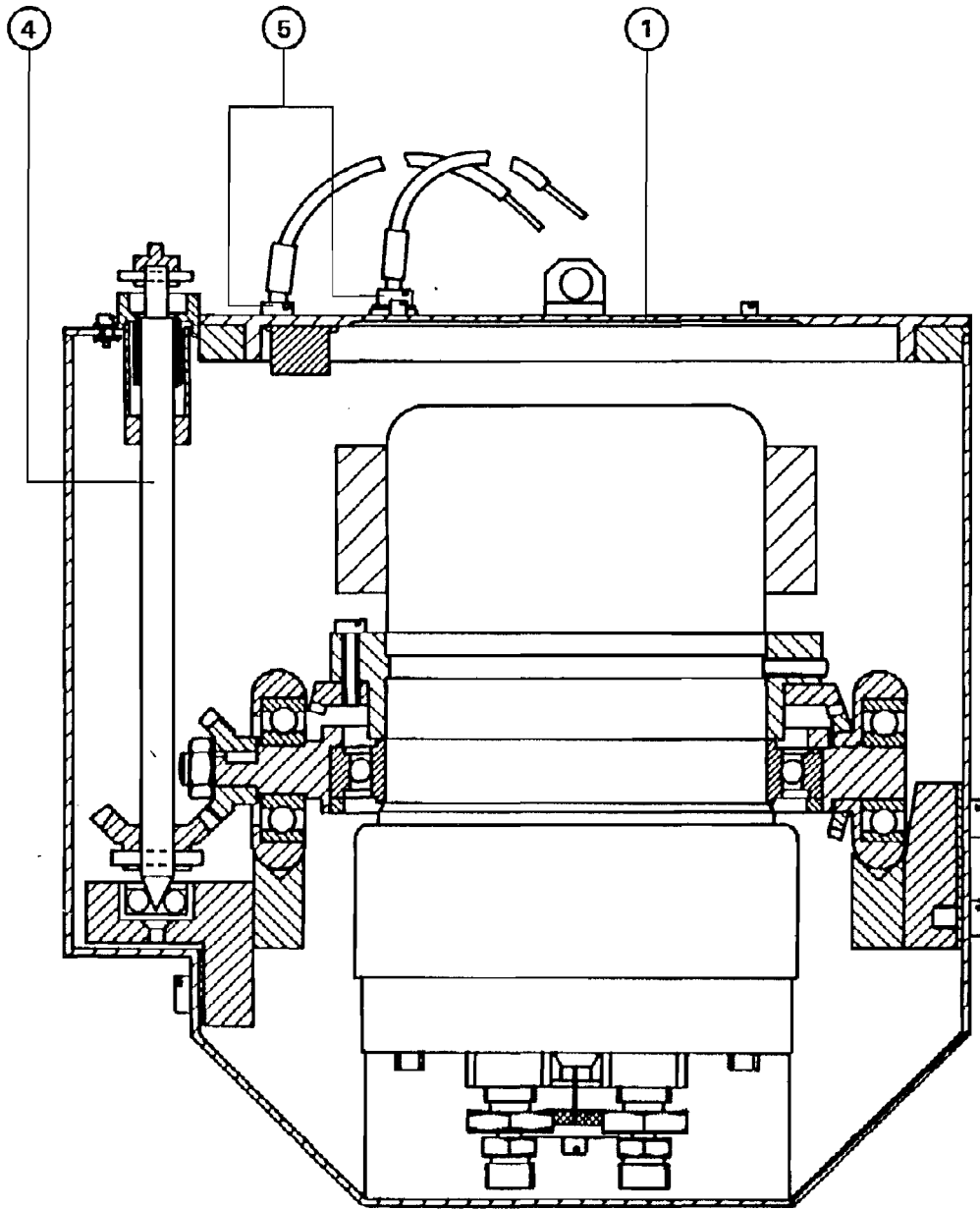


Figura 2.12 - Vaso calorimétrico visto de frente (descrição no texto)

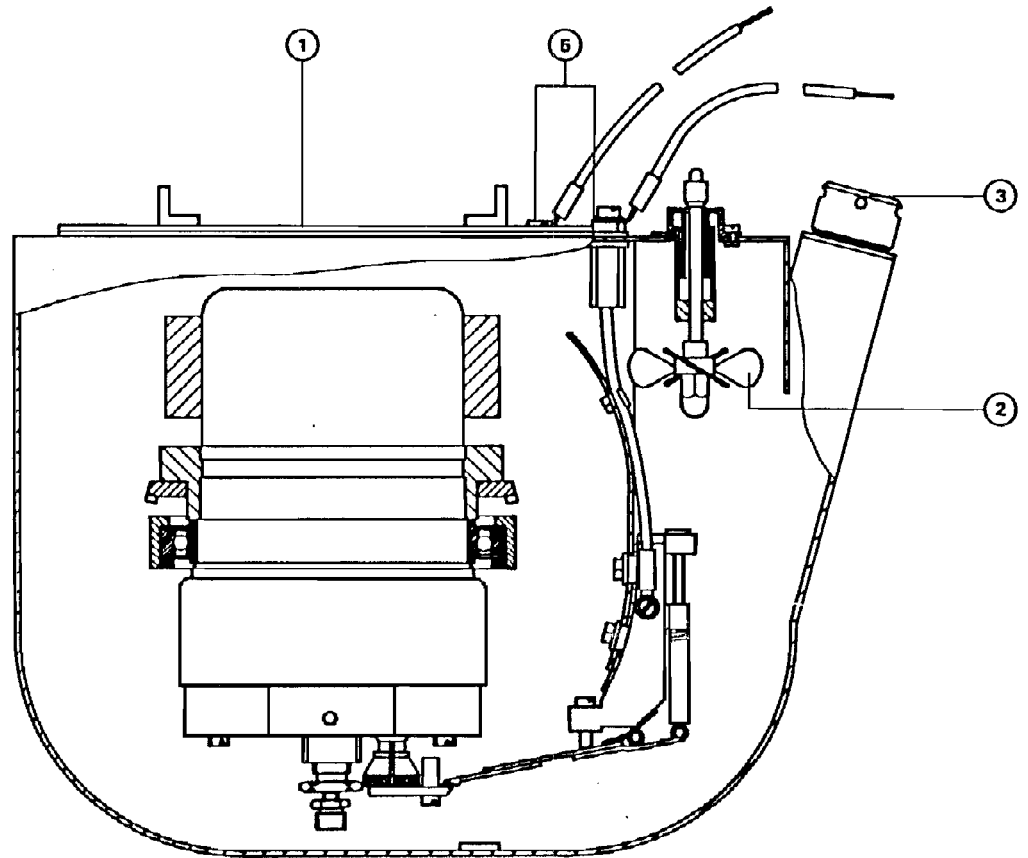


Figura 2.13 - Vaso calorimétrico visto de perfil (descrição no texto)

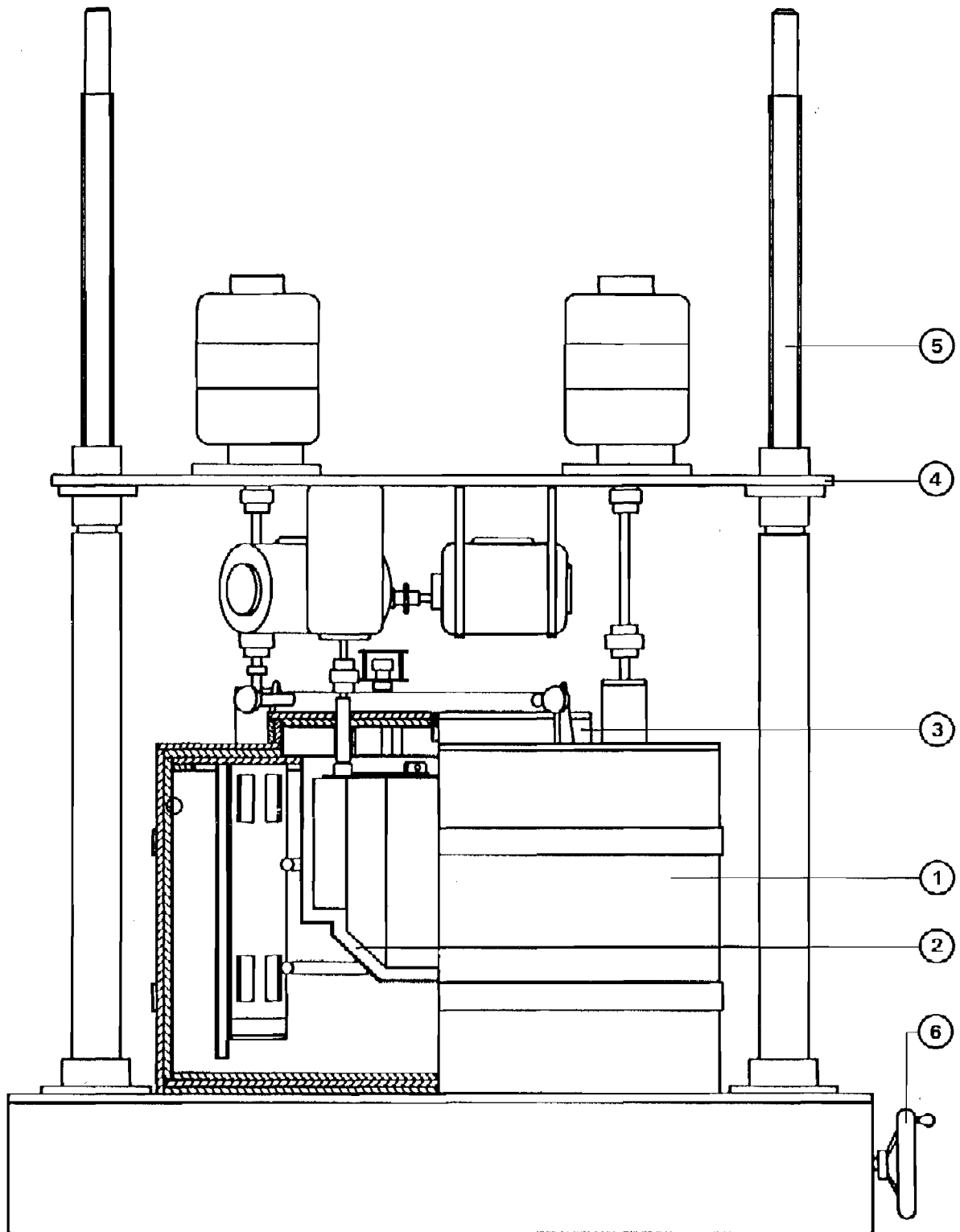


Figura 2.14 - Banho termostático (descrição no texto)

vaso calorimétrico onde este fica suspenso com o auxílio de três apoios em Teflon. Esta cavidade pode ser fechada com uma tampa de parede dupla (3) onde circula, também, a água do banho. Assim, durante as experiências, o vaso calorimétrico fica separado do banho termostático por uma camada de ar e encontra-se completamente cercado por uma vizinhança a temperatura constante. A água do banho é mantida aproximadamente a 298.15 K por meio de um controlador da marca Hallikainen Instruments (estabilidade ± 0.0002 K).

O sistema possui uma resistência de aquecimento, que permite aumentar rapidamente a temperatura do banho até ao valor de equilíbrio, e uma serpentina, onde pode circular água ou qualquer outro fluido, destinada a servir de fonte fria (a Figura 2.14 não mostra estas duas peças). Durante as experiências realizadas nunca foi necessário utilizar a fonte fria. Os motores que impulsionam os agitadores do banho termostático, o agitador do vaso calorimétrico e a rotação da bomba estão colocados numa placa (4) situada acima do banho. Esta placa assenta em dois suportes extensíveis (5) cuja altura pode ser regulada por meio de uma manivela (6). A transmissão do movimento de rotação faz-se por intermédio de quatro eixos metálicos que se ajustam ao sistema no início da experiência.

Medida e registo de temperatura

Como foi referido, a elevação de temperatura no vaso calorimétrico provocada pela reacção de combustão é medida a 10^{-4} K com um termómetro de quartzo (Hewlett-Packard HP 2804A). Este está ligado por uma interface a um microcomputador Commodore 8096, programado para registar a temperatura de 10.5 s em 10.5 s e calcular, no final da experiência, a variação de temperatura associada ao processo em estudo (ver Apêndice 5.2).

Sistema de ignição

A unidade fundamental do sistema de ignição é um condensador com a capacidade de 1281 μ F que está ligado aos eléctrodos da bomba de combustão por intermédio de dois contactos existentes à superfície do vaso calorimétrico (5, nas Figuras 2.12 e 2.13). A descarga do condensador gera uma corrente eléctrica que leva ao rubro o fio de platina. Como se referiu, é o súbito aquecimento deste fio que desencadeia o processo de combustão. O sistema de ignição possui um voltímetro digital que permite medir a voltagem inicial ($V_i \sim 41.5$ V) e a voltagem final ($V_f \sim 4$ a 10 V) do condensador. A partir da diferença de potencial observada é possível calcular a energia de ignição $\Delta_{ign} U$, em joules, através da expressão:

$$\Delta_{ign} U = \frac{c}{2} (V_i^2 - V_f^2) \quad (2.21)$$

Linha de oxigênio

A Figura 2.15 mostra um esquema da linha de oxigênio. Este gás passa inicialmente por um purificador (1) contendo uma espiral de platina, que, se necessário, é aquecida ao rubro, de modo a oxidar quaisquer impurezas combustíveis (durante as experiências realizadas este dispositivo não foi utilizado). Em seguida, o oxigênio atravessa uma torre de absorção (2) contendo "Carbosorb" (12-20 mesh, B.D.H.) e perclorato de magnésio (14-22 mesh, B.D.H.), cuja função é remover o dióxido de carbono e a água inicialmente presentes como impurezas ou formados no purificador. Finalmente, o gás é admitido na bomba, sendo a pressão de enchimento medida com um manômetro de precisão da marca Budenberg Gauge Co. Ltd. (3). A linha de oxigênio está protegida por uma válvula de segurança (4) cuja pressão limite é 5.07 MPa \pm 0.5%.

B) Calibração

Conforme se disse anteriormente, o equivalente energético ou constante de calibração do calorímetro é a quantidade de energia que é necessário fornecer-lhe para que a sua temperatura varie de 1 kelvin. Esta grandeza pode ser

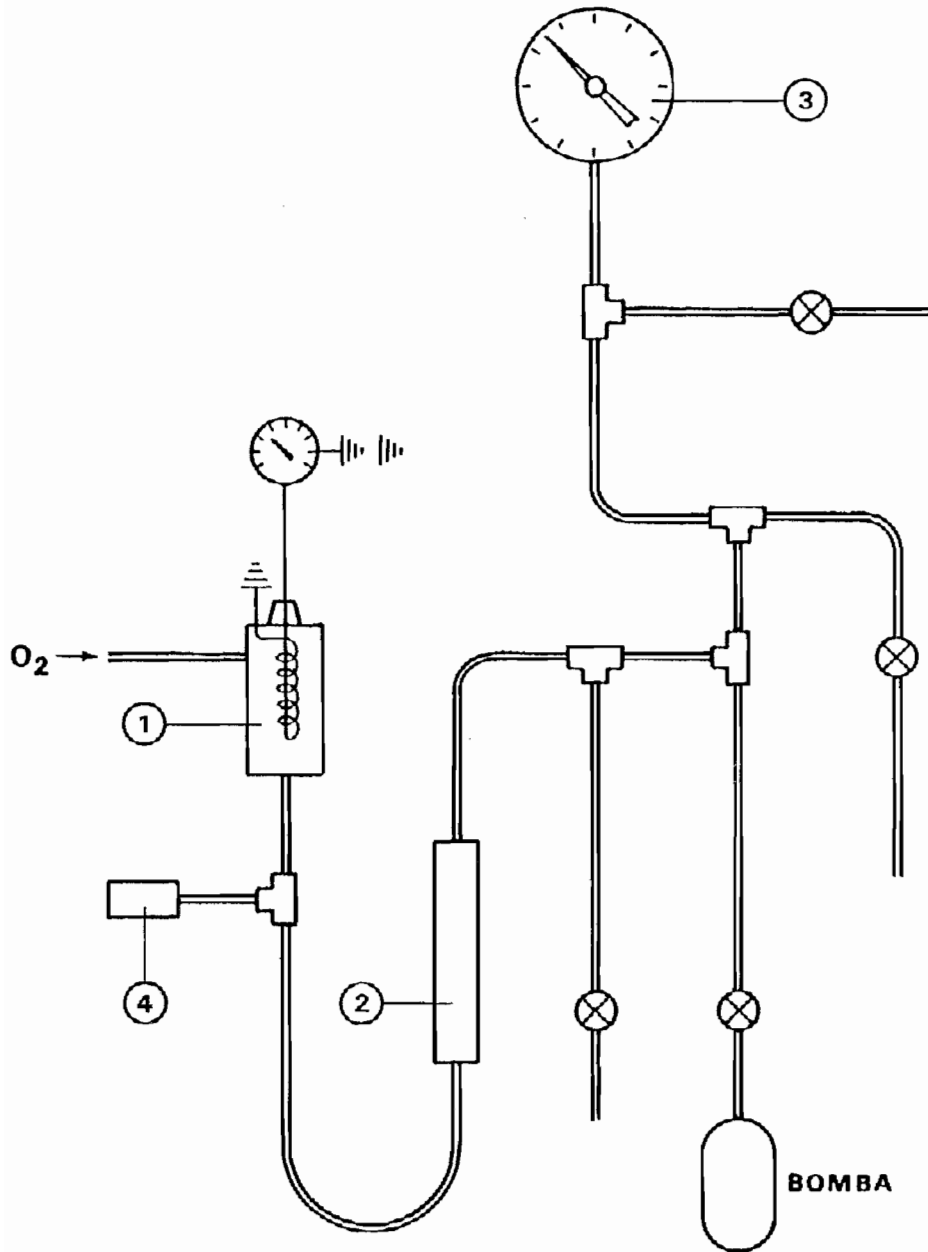


Figura 2.15 - Linha de oxigénio (descrição no texto)

determinada medindo a elevação de temperatura produzida no vaso calorimétrico por uma quantidade conhecida de energia eléctrica ou pela reacção de combustão do ácido benzóico. O segundo método é de longe o mais usual pois não requer equipamento auxiliar específico da calibração. Além disso o ácido benzóico tem sido confirmado ao longo dos anos como um excelente padrão em calorimetria de combustão (ver por exemplo [88-90]).

O calorímetro utilizado foi calibrado com ácido benzóico (amostra 39i certificada pelo N.B.S.; $\Delta U_c = -26435.7 \pm 3.0 \text{ J g}^{-1}$) antes dos ensaios com o $\text{W(Cp)}_2\text{Cl}_2$. O trabalho experimental deve-se a investigadores do Grupo de Termoquímica da Universidade de Manchester e não faz parte desta tese. No entanto, como o valor obtido é essencial para o cálculo da entalpia de formação do $\text{W(Cp)}_2\text{Cl}_2$ convém resumir os aspectos principais da respectiva determinação.

Quando se calibra um calorímetro com ácido benzóico, a variação de temperatura no vaso calorimétrico é originada por uma reacção química. Deste modo, o equivalente energético altera-se do estado inicial para o final pois os reagentes contidos na bomba são substituídos pelos produtos da combustão e as respectivas capacidades caloríficas não são necessariamente iguais. Se m_b gramas de ácido benzóico são queimadas na bomba, os valores dos equivalentes energéticos do calorímetro, nas condições iniciais ϵ_i , e finais, ϵ_f , são dados por:

$$\epsilon^i = \frac{m_b [-\Delta U_{c b} (T_c)] + \Delta_{ign} U + \Sigma[-\Delta U_1]}{\Delta T_{ad}} \quad (2.22)$$

$$\epsilon^f = \frac{m_b [-\Delta U_{c b} (T_b)] + \Delta_{ign} U + \Sigma[-\Delta U_1]}{\Delta T_{ad}} \quad (2.23)$$

onde T_b e T_c são, respectivamente, as temperaturas inicial e final no período em que decorre a reacção e ΔT_{ad} é a variação de temperatura associada exclusivamente ao fenómeno em estudo (ver Apêndice 5.2); $-\Delta U_{c b} (T)$ é a energia de combustão por grama de ácido benzóico à temperatura T , nas condições recomendadas para a calibração (1 cm³ de água na bomba e pressão inicial do oxigénio igual a 3.04 MPa); $\Delta_{ign} U$ é a energia eléctrica de ignição; $\Sigma[-\Delta U_1]$ representa a soma das energias associadas a reacções secundárias como a combustão do rastilho e a formação de ácido nítrico. Os valores de ϵ^i e ϵ^f assim calculados não podem ser aplicados directamente a outras reacções, já que os estados iniciais e finais envolvidos diferem dos observados para a combustão do ácido benzóico. Por isso, é conveniente referir os resultados da calibração a um sistema calorimétrico padrão que não envolva reagentes nem produtos, nem partes da bomba que podem ser alteradas frequentemente como, por exemplo, o cadinho. A definição do sistema calorimétrico padrão é arbitrária. No caso presente considerou-se como padrão o vaso calorimétrico contendo o termómetro de quartzo, 4059 g de água e a bomba vazia (sem oxigénio, sem o cadinho, sem o fusível de

platina e sem qualquer reagente ou produto no seu interior). A constante de calibração deste sistema, ϵ^o pode ser calculada subtraindo aos valores de ϵ_c^i ou ϵ_c^f os equivalentes energéticos dos conteúdos da bomba no estado inicial, ϵ_c^i ou no estado final, ϵ_c^f :

$$\begin{aligned}\epsilon^o &= \epsilon_c^i - \epsilon_c^i \\ &= \epsilon_c^f - \epsilon_c^f\end{aligned}\quad (2.24)$$

ϵ_c^i e ϵ_c^f são determinados para cada experiência como o somatório das capacidades caloríficas de todos os componentes da bomba não contidos em c^o (incluindo reagentes e produtos).

A constante de calibração obtida para o sistema referido após sete ensaios é:

$$\epsilon^o = (20695.1 \pm 0.6) \text{ J K}^{-1}$$

sendo a incerteza apresentada o desvio padrão da média aritmética dos resultados.

C) Resumo de uma experiência com o $W(Cp)_{\frac{Cl}{2}}$

O rastilho de algodão era pesado a $\pm 10^{-6}$ g numa microbalança Sartorius 2405 e atado ao fio de platina

previamente fixado entre os eléctrodos na cabeça da bomba. Em seguida, pesava-se o cadinho de platina vazio e cheio, sucessivamente, com 0.38 g de óleo de parafina (B.D.H.) e 0.2 g de $W(Cp)_2 Cl_2$ pulverizado. O conjunto era ajustado no anel de suporte e suspenso na cabeça da bomba, de modo a que a ponta do rastilho mergulhasse no óleo. Com uma pipeta mediam-se, para a base da bomba, 10 ml de uma solução aquosa 0.05825 M em $As_2 O_3$, que se destinava a converter em Cl^- o Cl_2 gerado na combustão. Fechava-se o sistema, purgava-se duas vezes com oxigénio até 1.01 MPa [93] e, por fim, elevava-se a pressão até 3.55 MPa. A bomba era então transferida para o vaso calorimétrico. Este era atestado com cerca de 4050 g de água, pesada a ± 0.1 g numa balança Mettler P5N, e colocado no banho termostático. Estabeleciam-se os contactos da ignição e da resistência de aquecimento, fechando-se, em seguida, o banho termostático. Por último, descia-se a placa contendo os motores que impulsionam a rotação da bomba e os vários agitadores, até que a transmissão do movimento pudesse ser assegurada pelos respectivos eixos.

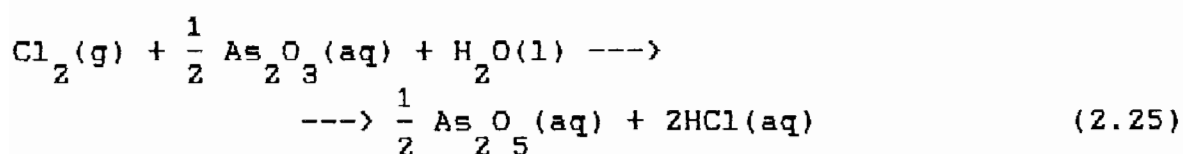
Uma vez concluídos estes preparativos, dava-se início à experiência calorimétrica. Como é habitual, esta compunha-se de três partes: período inicial, período principal e período final, com durações aproximadas de, respectivamente, 20, 25 e 20 minutos. Ligava-se a resistência do vaso calorimétrico até que a temperatura alcançasse 296.3 K. Interrompia-se o

aquecimento e, logo de seguida, a temperatura descia até um mínimo, voltando depois a subir gradualmente. O sistema era deixado a equilibrar e quando se atingiam de novo 296.3 K iniciava-se o registo da temperatura. Vinte minutos depois accionava-se manualmente a ignição, marcando o começo do período principal. Quando a subida de temperatura, nesta fase, atingia aproximadamente 60% do valor final iniciava-se a rotação da bomba, operação que se prolongava até à conclusão da experiência (ver Apêndice 5.2).

Depois de terminado o ensaio, os gases eram descarregados através de uma solução de amido + KI para confirmar se a redução do Cl_2 a Cl^- tinha sido completa (a presença de cloro molecular em concentração superior a 10^{-6} M torna esta solução azul [94]). Procedia-se à abertura da bomba e à pesquisa de eventuais resíduos de combustão deficiente (carbono e/ou composto). Sempre que se observava um resíduo de composto não queimado ou uma quantidade apreciável de carbono, desprezava-se a experiência. No estado final, o tungsténio encontrava-se quase todo sob a forma de WO_3 , sendo este insolúvel na fase líquida. No entanto, além do óxido, obtiveram-se sempre pequenas quantidades de tungsténio metálico e ainda, por vezes, vestígios de carbono. Para dosear o metal e o carbono, os produtos sólidos eram separados da fase líquida por filtração e transferidos, juntamente com o cadinho de platina, para um copo de vidro contendo uma solução aquosa de NaOH 6.5 M, a qual se

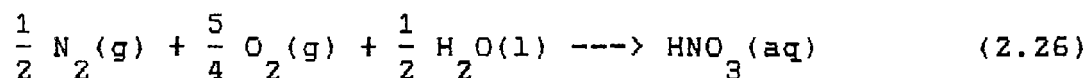
levava à ebulição até que todo o WO_3 se dissolvesse. O resíduo insolúvel (tungstênio metálico e carbono) era filtrado, colocado no cadinho de platina e seco na estufa. Após pesagem ($\pm 10^{-6}$ g), aquecia-se o cadinho com um bico de Bunsen, de modo a evaporar o carbono. Uma segunda pesagem permitia dosear o carbono por diferença. Seguidamente, o cadinho era completamente cheio com carbonato de cálcio e aquecido ao rubro para solubilizar o resíduo metálico. Depois de lavado com água destilada e seco, era novamente pesado. A diferença entre as duas últimas pesagens permitia determinar a massa de tungstênio metálico.

A fase líquida, depois de transferida para um balão aferido de 200 ml e diluída levando o volume ao traço com água destilada, era utilizada no doseamento do As_2O_3 e do ácido nítrico. Parte do óxido arsenioso inicialmente presente em solução era consumido por reacção com o cloro formado na combustão:



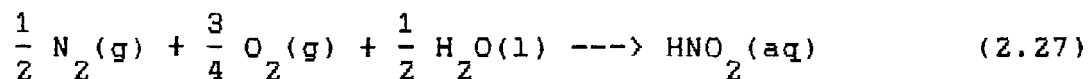
Para determinar a concentração final de As_2O_3 titulava-se uma toma de 20 ml, retirada do balão aferido, com uma solução padrão 0.05 M em I_2 [94].

O ácido nítrico provinha da oxidação do azoto molecular existente como impureza no início da experiência:

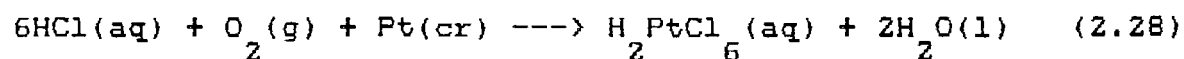


A quantidade de HNO_3 formado era determinada doseando o NO_3^- pelo método da liga de Devarda [94]. Nestes ensaios usavam-se tomas contendo 50 ml da solução final.

Existe ainda a possibilidade de formação de ácido nitroso segundo a reacção:



Hubbard, Scott e Waddington [95] provaram que a quantidade de HNO_2 presente no estado final das experiências de combustão é geralmente desprezável. Nos ensaios efectuados ignorou-se a formação de HNO_2 , bem como a reacção do ácido clorídrico com a platina existente no interior da bomba:



Esta reacção contribui, em geral, com menos de 1 J para a energia de combustão global [96].

D) Experiência comparativa com o óleo de parafina

Para minimizar os erros que resultam da falta de dados necessários ao cálculo das correções de Washburn (ver Apêndice 5.3), a energia de combustão do óleo de parafina foi medida em condições idênticas às utilizadas durante os ensaios com o $W(Cp)_2Cl_2$. Cerca de 0.38 g de óleo, pesados a $\pm 10^{-6}$ g, eram colocados no cadinho de platina e queimados em oxigênio a 3.55 MPa, em presença de 10 ml de uma solução aquosa 0.05825 M em As_2O_3 . A rotação da bomba era accionada quando a subida de temperatura durante o período principal atingia 60% do seu valor total e prolongava-se até ao termo da experiência. No final analisava-se a quantidade de ácido nítrico formado e confirmava-se a concentração da solução em As_2O_3 , tendo-se verificado sempre que esta se mantinha inalterada.

2.3.3 - Calorímetros de solução-reacção

Quase todos os estudos termoquímicos de solução-reacção foram realizados com o calorímetro A, representado na Figura 2.16. Apenas se recorreu ao calorímetro B (Figura 2.19) para as experiências com o sistema $W(Cp)_2(H)I$. O método de cálculo de ΔT_{ad} encontra-se descrito no Apêndice 5.2.

A) Calorímetro A

Descrição

O calorímetro A é essencialmente uma réplica melhorada do calorímetro B, descrito no parágrafo seguinte. Foi especialmente concebido para o estudo de reacções envolvendo compostos sensíveis ao ar.

O vaso reaccional (1) consiste num vaso de Dewar em vidro transparente, com aproximadamente 150 cm³ de capacidade, colado com Araldite a duas abas em vidro acrílico (2), atravessadas simetricamente por seis parafusos em latão. Entre estas existe um anel de neopreno (3) destinado a evitar a entrada de água quando o conjunto da Figura 2.16 é imerso no banho termostático. A aba superior possui um rasgo circular onde se ajusta um segundo anel de neopreno (4) que veda a ligação entre o vaso calorimétrico e a tampa do calorímetro (5).

A tampa, em latão, é fixada ao vaso por porcas de orelhas (6) e sustenta todos os acessórios do calorímetro. O quebra-ampolas é constituído por um varão roscado, em latão (7), em cuja extremidade inferior foi colado, com Araldite, um tubo de vidro (8) perfurado para permitir a circulação de líquido no seu interior. As ampolas (9), de forma esférica (ver Figura 2.20), são esmagadas entre a peça 8 e o suporte em vidro (10). Os extremos superiores deste são tubulares e encaixam em dois

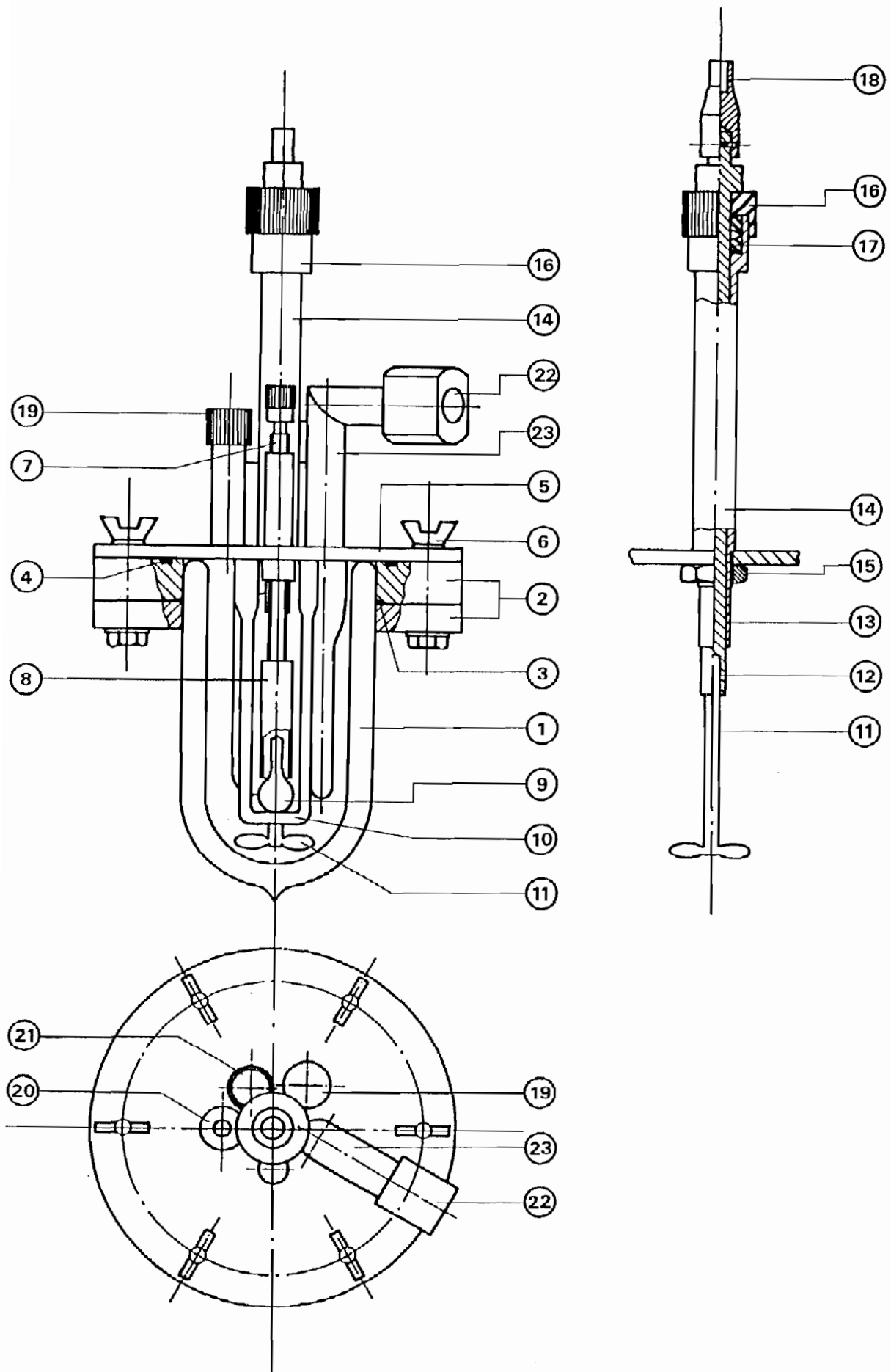


Figura 2.16 - Calorímetro A (descrição no texto)

pequenos varões de latão, aos quais são colados com Araldite; a base do suporte 10 tem a forma de um anel. Parte da rosca da peça 7 era coberta com Apiezon N, o que permitia, simultaneamente, lubrificar o quebra-ampolas e torná-lo mais estanque.

O sistema de agitação é praticamente idêntico ao existente num calorímetro de solução-reacção anteriormente desenvolvido em Lisboa [97]. Todos os componentes são em Teflon, à excepção do agitador propriamente dito (11), que é em vidro. Este está colado pelo exterior à peça 12, a qual termina numa rosca e se ajusta a um veio (13) que gira, quase sem folga, no interior da peça 14. Esta peça sustenta todo o sistema de agitação. Na parte inferior possui uma rosca (15) que permite fixá-la à tampa do calorímetro e, na parte superior, encontra-se um selo (16) destinado a evitar a entrada de ar no vaso durante as experiências. Este dispositivo consiste numa caixa contendo dois retentores em borracha (17), que comprimem o veio 13. A agitação é comandada por um agitador de precisão SPN L42 com velocidade variável (nas experiências realizadas utilizou-se uma velocidade de 465 r.p.m.). A transmissão do movimento é efectuada por um cabo de aço flexível que termina na peça 18 (em latão), a qual é aparafusada ao veio 13. O sistema de agitação acima descrito apresenta vantagens em relação ao do calorímetro B pois é mais estanque, menos sujeito a vibrações e

a produção de calor por atrito é menor, em virtude de o Teflon ser um material auto-lubrificante.

A tampa do calorímetro possui duas entradas (19 e 20) que estão geralmente fechadas com tampas de Teflon durante as experiências. Quando se pretende analisar a composição da fase gasosa no final da reacção, uma destas tampas pode conter um septo idêntico ao do cromatógrafo referido em D), o que permite recolher uma amostra de fase gasosa, com o auxílio de uma seringa apropriada, sem ser necessário abrir o calorímetro. As referidas aberturas servem ainda para introduzir no vaso uma pipeta de Pasteur ligada a uma linha de argon U ou azoto U, (podendo, deste modo, desarejar-se o sistema antes de iniciar um ensaio), ou para introduzir a solução reaccional a partir da bureta descrita em 2.13 (ver Figura 2.3).

A temperatura é medida a $\pm 10^{-4}$ K com um termómetro de quartzo Hewlett-Packard 28044A e registada numa impressora da mesma marca, modelo 5150A. O sensor do termómetro de quartzo (HP 18111A) está imerso em óleo de silicone dentro de um tubo de vidro colado, com Araldite, à peça 21.

O equivalente energético do calorímetro é determinado por calibração eléctrica. Para isso, o sistema dispõe de uma resistência com 48Ω , a cujos terminais foram soldados quatro condutores multifilares (dois por terminal). Estes, por sua vez, estão ligados a uma tomada com quatro entradas (22). A resistência encontra-se imersa em óleo de silicone no interior

de um tubo de vidro colado, com Araldite, à peça 23. O nível do óleo de silicone ultrapassa ligeiramente o das soldaduras. O circuito da calibração está representado na Figura 2.17. Aos terminais da resistência de 48Ω é aplicada uma tensão regulável, fornecida por uma fonte de tensão contínua Delta Elektronica EO30-3. A diferença de potencial entre os terminais é lida com um multímetro Keithley 191. Este aparelho é também utilizado para medir a queda de tensão através de uma resistência padrão com 1Ω , da marca Guildline. Como se trata de uma resistência unitária, atendendo à lei de Ohm, a referida diferença de potencial será numericamente igual à intensidade de corrente que atravessa o circuito. A duração de passagem da corrente é controlada com um interruptor temporizado (construído e projectado pelo Eng^o Mário Guerra da E.I.D.), cujo esquema se encontra na Figura 2.18. Este instrumento é regulável entre 1 e 9999 s, com uma precisão de $\pm 10^{-3}$ s. Uma vez conhecido o tempo de passagem de corrente, t , a respectiva intensidade, I , e a diferença de potencial, V , aplicada à resistência, é possível determinar a quantidade de calor fornecida ao calorímetro durante a calibração. Dividindo esta grandeza pela variação de temperatura que lhe está associada (ver Apêndice 5.2), obtém-se o equivalente energético do calorímetro: $\epsilon = \frac{VIt}{\Delta T_{ad}}$.

Durante as determinações, o sistema da Figura 2.16 está imerso em água num banho termostático com aproximadamente 73

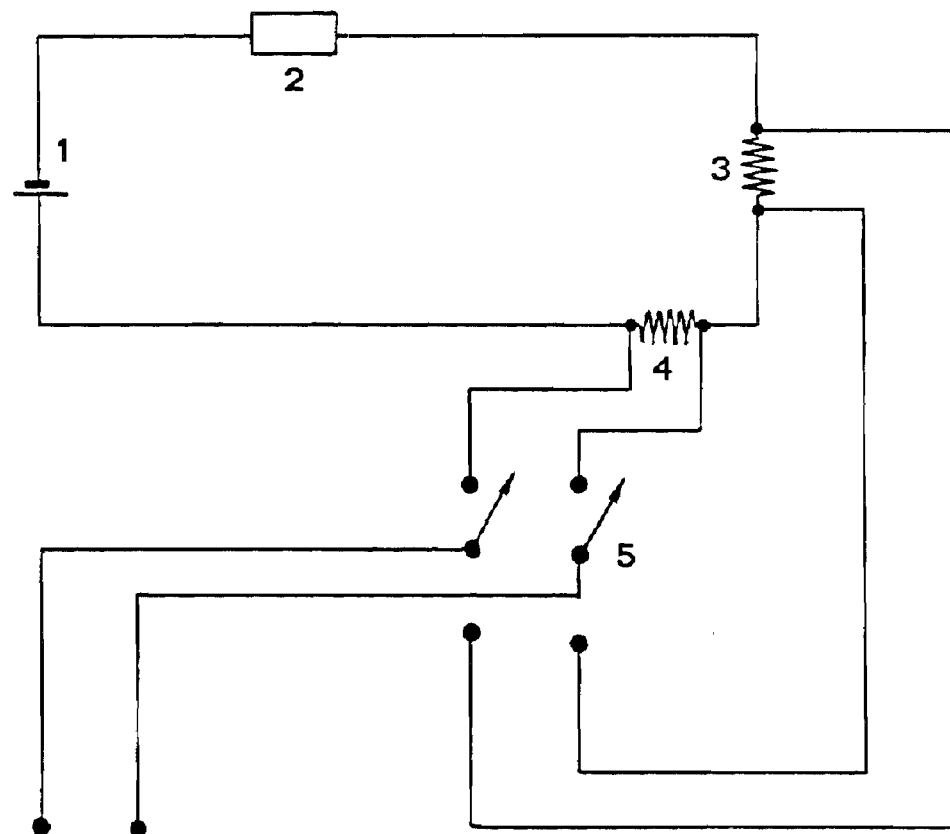


Figura 2.17 - Esquema do circuito de calibração: (1) fonte de tensão; (2) interruptor temporizado; (3) resistência de 48 Ω ; (4) resistência padrão de 1 Ω e (5) comutador

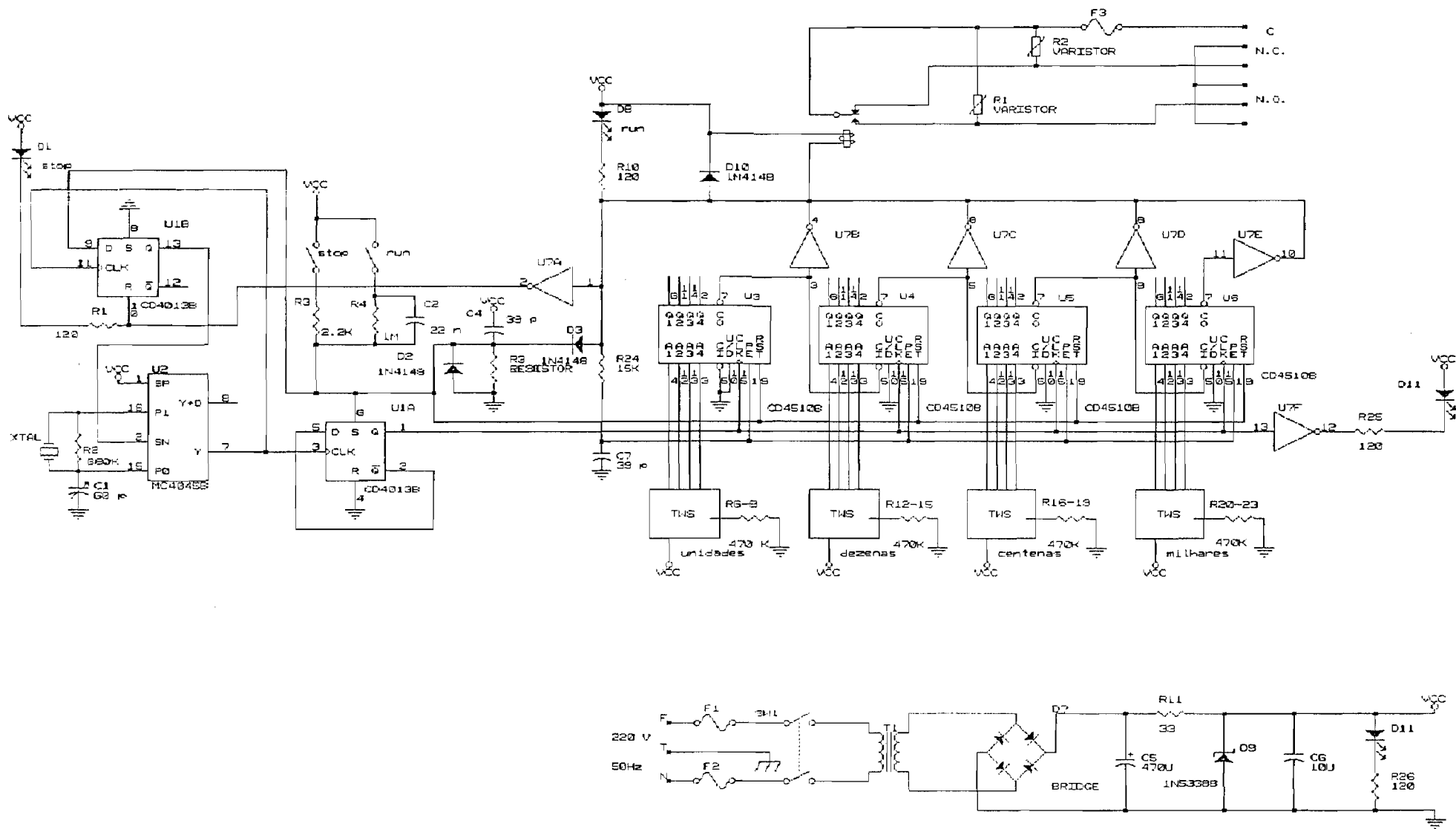


Figura 2.18 - Esquema do interruptor temporizado

dm³ de capacidade. A agitação do banho é comandada por um agitador da marca Multifix MB0S, possuindo dois hélices de quatro pás cada (diâmetro 7 cm) e rodando a cerca de 500 r.p.m.. A temperatura deste banho (cerca de 298 K) é controlada a ± 0.001 K por uma unidade Tronac PTC 40, munida de um sensor TCP-25-S.

Refira-se, por último, que o calorímetro está instalado numa sala cuja temperatura é controlada a ± 1 K por períodos de 24 h.

Modo de funcionamento

Como se referiu, o calorímetro A foi concebido tendo em vista reacções envolvendo compostos sensíveis ao ar. Nessas condições, procedia-se geralmente da seguinte forma: Quando se usava a solução de iodo em tolueno, o I₂ era pesado e colocado no vaso calorimétrico. Em seguida, adicionavam-se 125 ml de tolueno com o auxílio de duas pipetas marcadas, da classe A (100 e 25 ml). Colocava-se a ampola no quebra-ampolas (ver o modo de enchimento das ampolas em C), ajustava-se a tampa e montava-se o calorímetro no banho termostático. Finalmente, fazia-se borbulhar argon U ou azoto U na solução, durante 30-45 minutos. Quando se usava a solução de ácido clorídrico em éter isopropílico, o calorímetro era fechado com a ampola no interior e, em seguida, purgado, fazendo passar argon U ou

azoto U durante 60-90 minutos. O solvente era então transferido da bureta-Schlenk representada na Figura 2.3 (sob pressão de argon ou azoto) para o vaso de Dewar através de uma das entradas, mantendo-se simultaneamente um pequeno fluxo de gás na outra entrada. Depois de fechado, o calorímetro era transportado para o banho termostático.

Concluído o desarejamento, o sistema era aquecido com a resistência de 48Ω até se atingir um valor de temperatura próximo do desejado para início do ensaio. Após um tempo de estabilização, mais ou menos variável, começava a registar-se a temperatura com vista à calibração. O período inicial e o período final desta compunham-se de 21 pontos cada, espaçados de 10.5 s; o período principal correspondia a 55 pontos, sendo o tempo de passagem da corrente, em geral, de 250 s.

O esmagamento da ampola marcava o início da reacção, que se prolongava até à obtenção de um ΔH constante pelo método de cálculo descrito no Apêndice 5.2. Normalmente a calibração e a reacção eram feitas em sequência, coincidindo o período inicial desta com o período final daquela. Conforme referido em [69], este procedimento não é correcto para fenómenos exotérmicos, mas a incerteza que lhe está associada (ver testes) é largamente coberta pelo erro experimental observado em qualquer das reacções estudadas. Este erro resulta principalmente da falta de um conhecimento detalhado da química dos sistemas e, em alguns casos, da aplicação do calorímetro de solução-reacção

Tabela 2.6 - Entalpia da reacção do THAM com HCl 0.1 mol dm⁻³

| $-\Delta H/kJ \text{ mol}^{-1}$ _r | Ano | Referência | Observações |
|---|------|------------|-------------|
| 29.723 ± 0.033 | 1964 | 99 | (a) |
| 29.736 ± 0.004 | 1965 | 101 | |
| 29.744 ± 0.003 | 1969 | 102 | |
| 29.735 ± 0.003 | 1970 | 103 | |
| 29.791 ± 0.031 | 1973 | 104 | (b) |
| 29.765 ± 0.017 | 1975 | 104 | |
| 29.739 ± 0.010 | 1977 | 105 | (c) |
| 29.765 ± 0.010 | 1977 | 105 | (c) |
| 29.790 ± 0.013 | 1977 | 105 | (c) |
| 29.744 ± 0.005 | 1977 | 106 | (d) |
| 29.782 ± 0.014 | 1981 | 107 | (e) |

(a) Valor posteriormente considerado baixo pelos autores [102];
 (b) valor obtido para a amostra No 724a do N.B.S. (Washington);
 (c) valores obtidos com várias amostras de THAM diferindo na
 proveniência e/ou na granulometria; (d) Artigo de revisão;
 valor médio dos principais resultados obtidos até à data da
 compilação; (e) média dos valores obtidos com várias amostras
 de THAM sujeitas a diferentes tratamentos mecânicos e térmicos

Tabela 2.7 - Resultados obtidos com o calorímetro A para a reacção do THAM com HCl 0.1 mol dm⁻³

| THAM (cr) | | $\epsilon/\text{J K}^{-1}$ | $\Delta T_{ad}/\text{K}$ | $-\Delta H_r/\text{kJ mol}^{-1}$ |
|--------------|------------------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| (a) m/g | (b) $\times 10^{-3}/\text{mol}$ | | | |
| 0.71375 | 5.8921 | 583.67 | 0.29896 | 29.609 |
| 0.69835 | 5.7649 | 583.02 | 0.29249 | 29.580 |
| 0.61587 | 5.0841 | 586.87 | 0.25933 | 29.935 |
| 0.55697 | 4.5978 | 590.22 | 0.23370 | 30.000 |
| 0.61438 | 5.0718 | 581.17 | 0.25826 | 29.594 |
| Valor médio: | | | | 29.74 ± 0.18 |

(a) Pesos corrigidos para o vácuo de acordo com as seguintes expressões:

$$m = m_1 + km_1$$

$$k = 2.3 \times 10^{-6} + 0.0012 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{7.88} \right)$$

sendo m_1 o peso obtido experimentalmente com a balança Sartorius e $\rho = 1.35 \text{ g cm}^{-3}$ o peso específico do THAM

[110]

(b) Peso molecular do THAM = 121.1372 g mol⁻¹ [110]

de ensaios realizados concorda com os valores da Tabela 2.6. O intervalo de incerteza que lhe está associado é cerca de dez vezes superior aos exibidos pelos valores da literatura. Este facto deve-se, em grande parte, a problemas relacionados com a elevada inércia térmica e fraca adiabaticidade do vaso calorimétrico utilizado [69,112]. Não parece, no entanto, que a correcção destas deficiências fosse aumentar a precisão dos estudos com os complexos organometálicos, onde a principal condicionante é a química das reacções [68].

Para além dos testes com o THAM, determinou-se o equivalente energético do calorímetro contendo 125 cm³ de água destilada no interior do vaso. Os resultados encontrados estão resumidos na Tabela 2.8. Os três primeiros valores correspondem a calibrações eléctricas efectuadas no mesmo dia e em sequência (sem mudar o líquido calorimétrico); os dois últimos referem-se a dias diferentes. Deste conjunto de dados pode concluir-se que o erro cometido ao realizar uma reacção imediatamente a seguir à calibração, isto é, em gamas de temperatura diferentes, não é detectável com a aparelhagem usada.

Dado o interesse em utilizar o éter isopropílico como solvente calorimétrico, repetiu-se, com este solvente, o teste acima descrito para a água. Os resultados encontram-se na Tabela 2.9, podendo ver-se que, mesmo neste caso, o equivalente energético do calorímetro não varia acentuadamente ao longo da sequência de calibrações. Esta experiência permite também

Tabela 2.8 - Equivalente energético do calorímetro A contendo água

| V/volt | I/A | t/s | $\Delta T_{ad} / K$ | $\epsilon / J K^{-1}$ |
|--------|--------|-----|---------------------|-----------------------|
| 2.7065 | 0.0574 | 250 | 0.06490 | 598.43 |
| 4.2975 | 0.0910 | 250 | 0.16341 | 598.30 |
| 2.7079 | 0.0572 | 250 | 0.06450 | 600.36 |
| 3.2104 | 0.0679 | 250 | 0.09069 | 600.91 |
| 4.3217 | 0.0912 | 250 | 0.16480 | 597.91 |

Valor médio: 599.2 ± 1.2

avaliar a fiabilidade do calorímetro quando se usa um solvente bastante mais volátil que a água (p.e. do éter isopropílico = $68^{\circ} C$).

Uma vez que muitas das dissoluções estudadas na presente tese são atérmicas (ou quase), tornou-se conveniente analisar a importância do efeito da quebra de uma ampola vazia nos solventes calorimétricos usados. No caso mais desfavorável, a solução de HCl 1.34 M/éter isopropílico, obteve-se $\Delta T_{ad} = 0.0016 K$ ($\epsilon = 278.8 J K^{-1}$).

Tabela 2.9 - Equivalente energético do calorímetro A contendo éter isopropílico

| V/volt | I/A | t/s | $\Delta T_{ad} / K$ | $\epsilon / J K^{-1}$ |
|--------|--------|-----|---------------------|-----------------------|
| 2.7045 | 0.0571 | 120 | 0.07250 | 255.60 |
| 2.7042 | 0.0571 | 120 | 0.07011 | 264.29 |
| 2.7042 | 0.0571 | 120 | 0.07119 | 260.28 |
| 3.2145 | 0.0679 | 250 | 0.20801 | 262.32 |
| 2.7714 | 0.0585 | 250 | 0.15690 | 258.33 |

Valor médio: 260.2 ± 3.0

Finalmente, convém referir que num teste efectuado à estabilidade do banho termostático, com o auxílio do termómetro de quartzo, a temperatura variou de ± 0.0017 K em cerca de 3 horas.

B) Calorímetro B

Como se disse anteriormente, o calorímetro B apenas foi utilizado para o sistema $W(Cp)_2(H)I$. O seu esquema geral está representado na Figura 2.19, podendo encontrar-se uma descrição

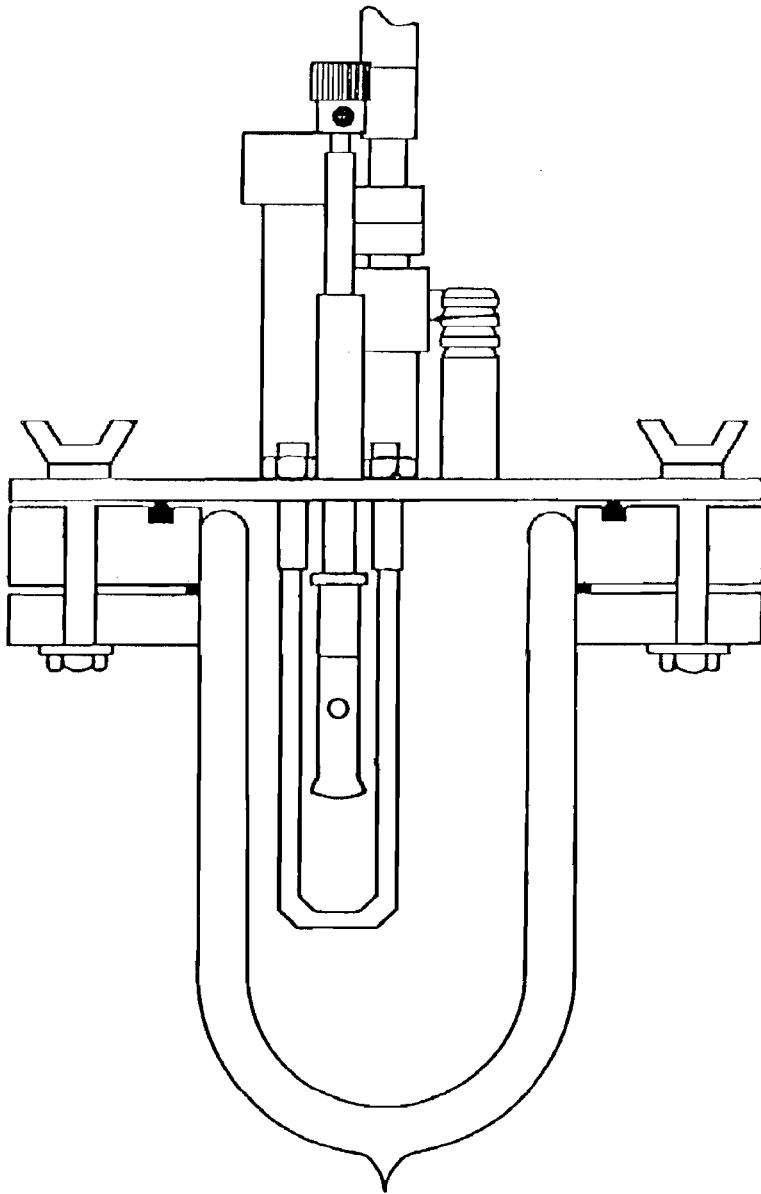


Figura 2.19 - Calorímetro B

pormenorizada deste aparelho, do seu modo de funcionamento e dos testes realizados, nas referências [69,97].

A técnica experimental adoptada e todo o equipamento auxiliar foram idênticos aos descritos para o calorímetro A.

C) Ampolas usadas em calorimetria de solução-reacção e seu modo de enchimento

Nos ensaios com os calorímetros de solução-reacção usaram-se dois tipos de ampolas (Figura 2.20), de forma esférica e com um diâmetro aproximadamente igual a 15 mm.

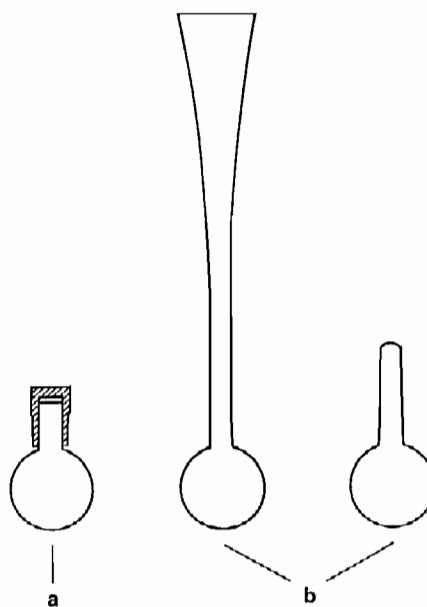


Figura 2.20 - Ampolas usadas em calorimetria de solução-reacção: (a) ampola para líquidos voláteis; (b) ampola para sólidos e líquidos pouco voláteis antes e depois de selada

O modelo representado na Figura 2.20a destina-se a líquidos voláteis e foi utilizado, por exemplo, para a determinação da entalpia de formação da solução de HCl 1.34 M em éter isopropílico. A tampa é uma rolha de tubo de R.M.N., ajustada com fita de Teflon. Verificou-se que uma destas ampolas cheia com a solução de HCl/éter isopropílico não variou de peso a $\pm 10^{-5}$ g durante 5 h.

A Figura 2.20b mostra as ampolas empregues para sólidos e líquidos pouco voláteis. Os compostos não excessivamente sensíveis ao ar (por exemplo $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) eram introduzidos numa destas ampolas, previamente purgada com argon através de uma pipeta de Pasteur; o tubo era limpo com um "limpa-cachimbos" e, após nova purga, a ampola era selada com um maçarico. Substâncias muito sensíveis ao oxigénio e/ou à humidade (por exemplo $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)$) eram transferidas para dentro das ampolas usando o sistema representado na Figura 2.21. A montagem pode ser ligada a uma linha de vácuo/argon e retirando o Schlenk 1 é possível selar a ampola com um maçarico sem expôr o composto ao ar. O uso deste dispositivo implica que as ampolas possuam um funil com dimensões adequadas à sua fixação no tubo de borracha 2, que as sustenta. O composto é transferido do Schlenk 3 para a ampola com o auxílio da espátula 4.

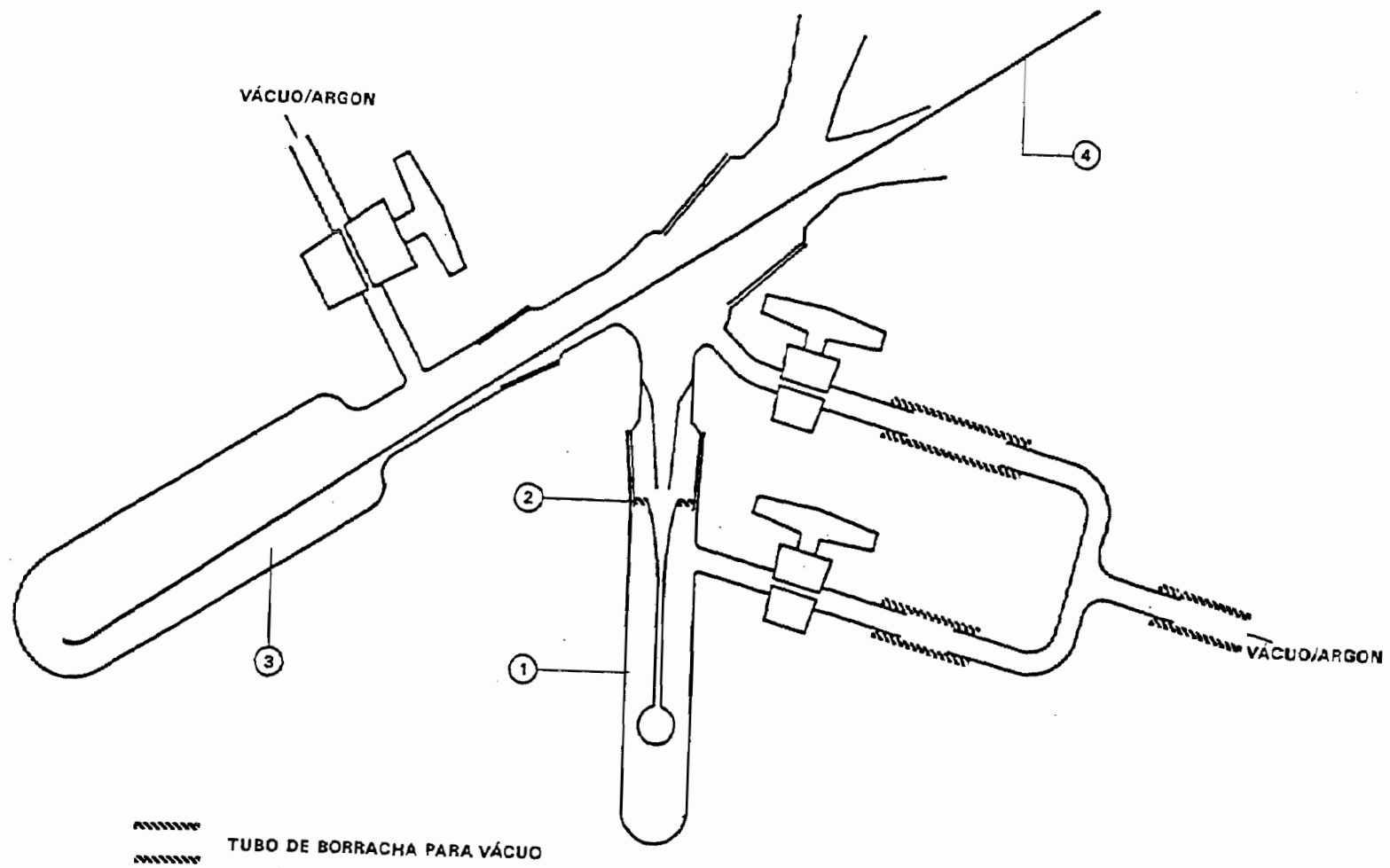


Figura 2.21 - Montagem para enchimento de ampolas (descrição no texto)

D) Identificação dos gases formados em algumas experiências de calorimetria de solução-reacção por cromatografia gás-líquido

Os sistemas $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$, $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ e $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$, estudados por calorimetria de solução-reacção, conduzem, respectivamente, à formação de etileno, etano e n-butano. A identificação qualitativa e/ou quantitativa destes gases foi realizada por cromatografia gás-líquido, recorrendo a um cromatógrafo da Perkin-Elmer, modelo Sigma 3B, ligado a um registador-integrador Shimadzu C-R1B. O aparelho possuía dois injectores e dois detectores de ionização de chama, o que permitiu adaptar-lhe simultaneamente duas colunas com 2 m de comprimento e 0.3 cm de diâmetro, sendo os enchimentos, respectivamente, 10% SE30 da Altech Associates suportado em Gaz Chrom Q (80-100 mesh) e Porapak Q (80-100 mesh) da Waters Associates Inc.. A primeira foi utilizada para análises em fase líquida e a segunda para análises em fase gasosa.

Doseamento do etileno

O etileno foi doseado na fase gasosa e na fase líquida usando uma variante do método do padrão interno. No primeiro caso, o padrão interno foi o etano e, no segundo, o tolueno.

A montagem da Figura 2.22 foi utilizada nas análises da fase gasosa. O recipiente 1 com um volume de 0.412 dm^3 , era evacuado e, em seguida, cheio com etano, repetindo-se este procedimento três vezes. No final, desmontavam-se as ligações à linha de vácuo e à admissão de gás e, a pressão deste era reduzida com o auxílio da torneira 2, até que o desnível no manómetro 3 (contendo dibutilftalato) fosse nulo. Lia-se então a pressão atmosférica (a $\pm 0.1 \text{ mmHg}$, num manómetro da marca Short & Masson) e a temperatura ambiente ($\pm 0.1 \text{ K}$). Com base nestes dados era possível calcular o número de moles de etano contidos na montagem, pela equação dos gases perfeitos.

O doseamento do etileno libertado na reacção do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ com I_2 e a respectiva distribuição pelas fases líquida (125 ml) e gasosa (50 ml) foi efectuado com base em duas experiências realizadas no calorímetro A. No final de cada ensaio, recolheram-se 10 ml da fase gasosa, com uma seringa, através de um septo adaptado a uma das entradas do calorímetro (ver peça 20 na Figura 2.16). Este volume de gás foi por sua vez injectado no dispositivo da Figura 2.22, através do septo 4 (idêntico ao do injector do cromatógrafo), obtendo-se uma mistura de etano e etileno. Retiraram-se várias amostras desta mistura, com volumes compreendidos entre 40 e 750 μl , e injectaram-se no cromatógrafo. A quantidade de etileno correspondente foi determinada com base na expressão:

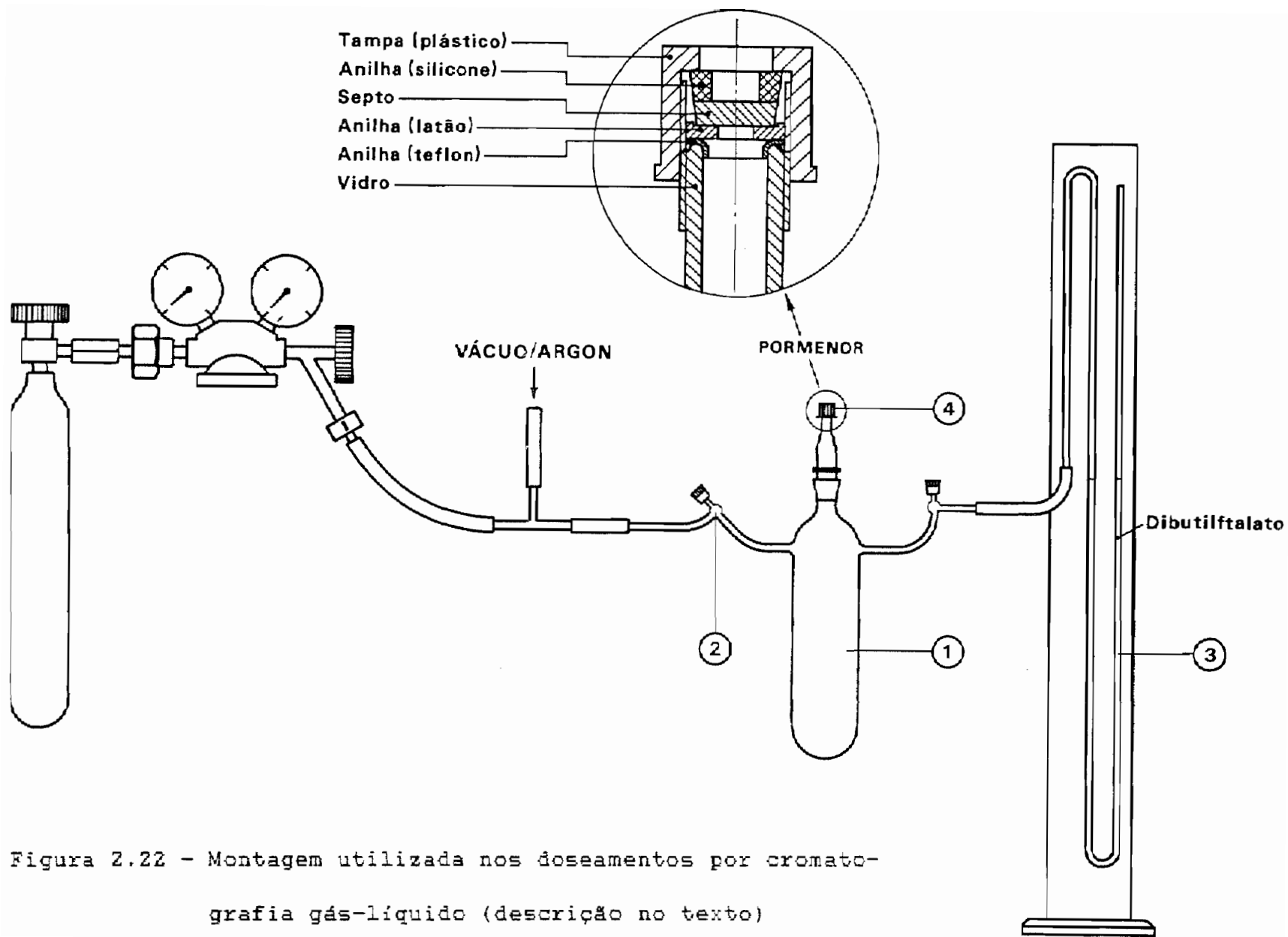


Figura 2.22 - Montagem utilizada nos doseamentos por cromatografia gás-líquido (descrição no texto)

$$m_{\text{C}_2\text{H}_4} = m_{\text{C}_2\text{H}_6} \frac{A_{\text{C}_2\text{H}_4}}{A_{\text{C}_2\text{H}_6}} \quad (2.30)$$

onde m representa a massa de cada composto e A a área do respectivo cromatograma. O número total de moles de etileno existentes na fase gasosa dentro do calorímetro foi calculado tendo em conta as diluições efectuadas durante a análise. As áreas foram determinadas automaticamente pelo integrador e a massa de etano obteve-se a partir da equação:

$$m_{\text{C}_2\text{H}_6} / \text{g} = (7.38 \pm 0.20) \times 10^{-11} A_{\text{C}_2\text{H}_6} + (0.61 \pm 0.12) \times 10^{-5} \quad (2.31)$$

(6 ensaios; coef. corr. = 0.999)

Para estabelecer esta correlação, injectaram-se no cromatógrafo diferentes volumes de etano puro (as massas correspondentes eram da ordem de 10^{-3} - 10^{-4} g), retirados da montagem representada na Figura 2.22, e ajustaram-se os resultados pelo método dos mínimos quadrados.

A validade da equação 2.30 implica que a resposta do detector seja igual para o etano e para o etileno. Esta hipótese foi testada injectando no cromatógrafo quantidades conhecidas de etileno puro, tendo-se obtido a seguinte relação linear:

$$m_{\text{C}_2\text{H}_4} / g = (6.70 \pm 0.15) \times 10^{-11} A_{\text{C}_2\text{H}_4} + (0.55 \pm 0.10) \times 10^{-5} \quad (2.32)$$

(7 ensaios; coef. corr. = 0.999)

O desvio entre esta recta e a encontrada para o etano é aproximadamente igual a 10% no declive e na ordenada na origem. Parece assim aceitável substituir (2.32) por (2.31), dado que um erro desta ordem de grandeza no doseamento do etileno não afecta significativamente o cálculo da entalpia de formação do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$.

Convém ainda referir que a equação (2.32) não é aplicável na gama em que se situa a massa de etileno libertada para a fase gasosa no decorrer do ensaio calorimétrico. Caso contrário, poder-se-ia ter determinado a massa de gás directamente a partir dessa equação. As características da montagem representada na Figura 2.22 não permitem obter correlações adequadas para doseamentos de quantidades inferiores a 10^{-4} g.

Resumem-se seguidamente as condições experimentais utilizadas no doseamento do etileno em fase gasosa e nas experiências com o etano puro:

Coluna: Porapak Q

Temperatura do injector: 100°C

Temperatura do forno: 80°C

Temperatura do detector: 150°C

Gás arrastador: azoto, com uma pressão de entrada de 20 psi e um caudal 11

Gases de queima: hidrogénio, com uma pressão de entrada de 30 psi e ar com uma pressão de entrada de 200 kPa

A fase líquida foi analisada imediatamente a seguir à fase gasosa. Abriu-se o calorímetro e injectaram-se na coluna SE 30 diferentes volumes (1 a 10 µl) da solução calorimétrica. A quantidade de etileno presente foi calculada pela equação (2.30), considerando o tolueno como padrão interno. A massa deste obtinha-se a partir da relação:

$$m_{\text{C}_7\text{H}_8} / g = (6.69 \pm 0.44) \times 10^{-11} A_{\text{C}_7\text{H}_8} + (1.09 \pm 0.78) \times 10^{-4} \quad (2.23)$$

(10 ensaios; coef. corr. = 0.98)

As condições de trabalho seleccionadas no cromatógrafo, para estes ensaios, foram as seguintes:

Coluna: SE 30

Temperatura do injector: 250 °C

Temperatura do forno: 100 °C

Temperatura do detector: 250 °C

As pressões de entrada dos gases de queima e do gás arrastador mantiveram-se idênticas às utilizadas na análise da fase gasosa.

Resta acrescentar que, tanto na fase gasosa como na fase líquida, não foi detectado qualquer outro produto da reacção para além do etileno.

Identificação do etano e do n-butano

A libertação destes gases nas reacções do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ e do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ com HCl em éter isopropílico apenas foi estudada qualitativamente. Os testes eram feitos em tubos de Schlenk à temperatura ambiente, usando um agitador magnético. No final, a fase gasosa era injectada no cromatógrafo. Para identificar os gases comparavam-se os respectivos tempos de retenção com os de uma amostra autêntica injectada imediatamente a seguir. Os cromatogramas traçados permitiram demonstrar que apenas se forma etano ou butano nas respectivas reacções, pois não se observaram quaisquer outros picos nos ensaios realizados.

As condições experimentais adoptadas no cromatógrafo foram as seguintes:

Para o etano na fase gasosa: semelhantes às utilizadas no doseamento do etileno.

Para o butano na fase gasosa:

Coluna: Porapak Q

Temperatura do injector: 100 °C

Temperatura do forno: 80 °C

Temperatura do detector: 150 °C

As pressões de entrada e caudais do gás arrastador e dos gases de queima foram idênticas às dos ensaios com o etileno.

3.1 - Resultados da célula de Knudsen

A célula de Knudsen descrita no parágrafo 2.2 foi utilizada para determinar a entalpia de sublimação do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. O composto é suficientemente estável ao ar para que as pesagens pudessem ser efectuadas sem recorrer à tampa estanque. Esta era retirada imediatamente antes de a célula ser transferida para o prato da balança e, após terminada a pesagem, o conjunto era rapidamente colocado sob atmosfera inerte dentro do Schlenk representado na Figura 2.7. Nas restantes fases da experiência seguiu-se a técnica apresentada em 2.2.3.

Procedeu-se também à determinação da entalpia de sublimação do difenilacetileno, que intervém como ligando no sistema $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)$ (ver 3.3.5). Neste caso pôde dispensar-se o manuseamento sob atmosfera inerte.

As pressões de vapor foram calculadas pela equação (2.8), seguindo o método iterativo descrito em 2.2.1. A via utilizada implicou o conhecimento do diâmetro de colisão dos compostos em estudo. No caso do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, σ foi obtido com base na média aritmética dos diâmetros da molécula segundo os três eixos de rotação. O cálculo teve em conta os raios de van der Waals do hidrogénio e do carbono [12]. Uma vez que a estrutura

do referido complexo não é conhecida, usaram-se na estimativa distâncias e ângulos característicos do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ (ver Figura 4.5), tendo-se chegado a σ -660 pm. O diâmetro de colisão do difenilacetileno foi calculado de forma idêntica à anterior, partindo dos dados de raios-X publicados em [113]. Neste caso, σ ~500 pm.

Os resultados das experiências com o $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ usando o furo com $A = 4.54 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ encontram-se resumidos na Tabela 3.1.

Na Figura 3.1 representa-se $\ln p$ em função de $1/T$. A aplicação do método dos mínimos quadrados a esse conjunto de pontos conduziu à equação,

$$\ln p = -(11252.4 \pm 82.1)/T + 33.093 \pm 0.253 \quad (3.1)$$

cujos coeficiente de correlação é igual a 0.9999.

A ocorrência do efeito de auto-arrefecimento nestes ensaios parece poder excluir-se com base na ausência de um desvio sistemático à linearidade dos pontos representados na Figura 3.1. Como reforço deste argumento, convém notar que as pressões de vapor do complexo estudado são cerca de 40 a 50 vezes menores que as estimadas para o ferroceno na mesma gama de temperatura a partir dos resultados obtidos com um orifício

Tabela 3.1 - Pressões de vapor do $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ em função da temperatura

($A = 4.54 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$; $r = 3.80 \times 10^{-2} \text{ cm}$; $l = 2.09 \times 10^{-3} \text{ cm}$)

| T/K | t/s | m/g | p/Pa |
|--------|--------|---------|---------|
| 328.65 | 93391 | 0.05370 | 0.32018 |
| 323.05 | 87170 | 0.02739 | 0.17443 |
| 317.05 | 87310 | 0.01440 | 0.09099 |
| 321.05 | 92061 | 0.02379 | 0.14318 |
| 317.45 | 137267 | 0.02375 | 0.09550 |
| 323.65 | 72492 | 0.02433 | 0.18640 |
| 319.65 | 85152 | 0.01860 | 0.12086 |

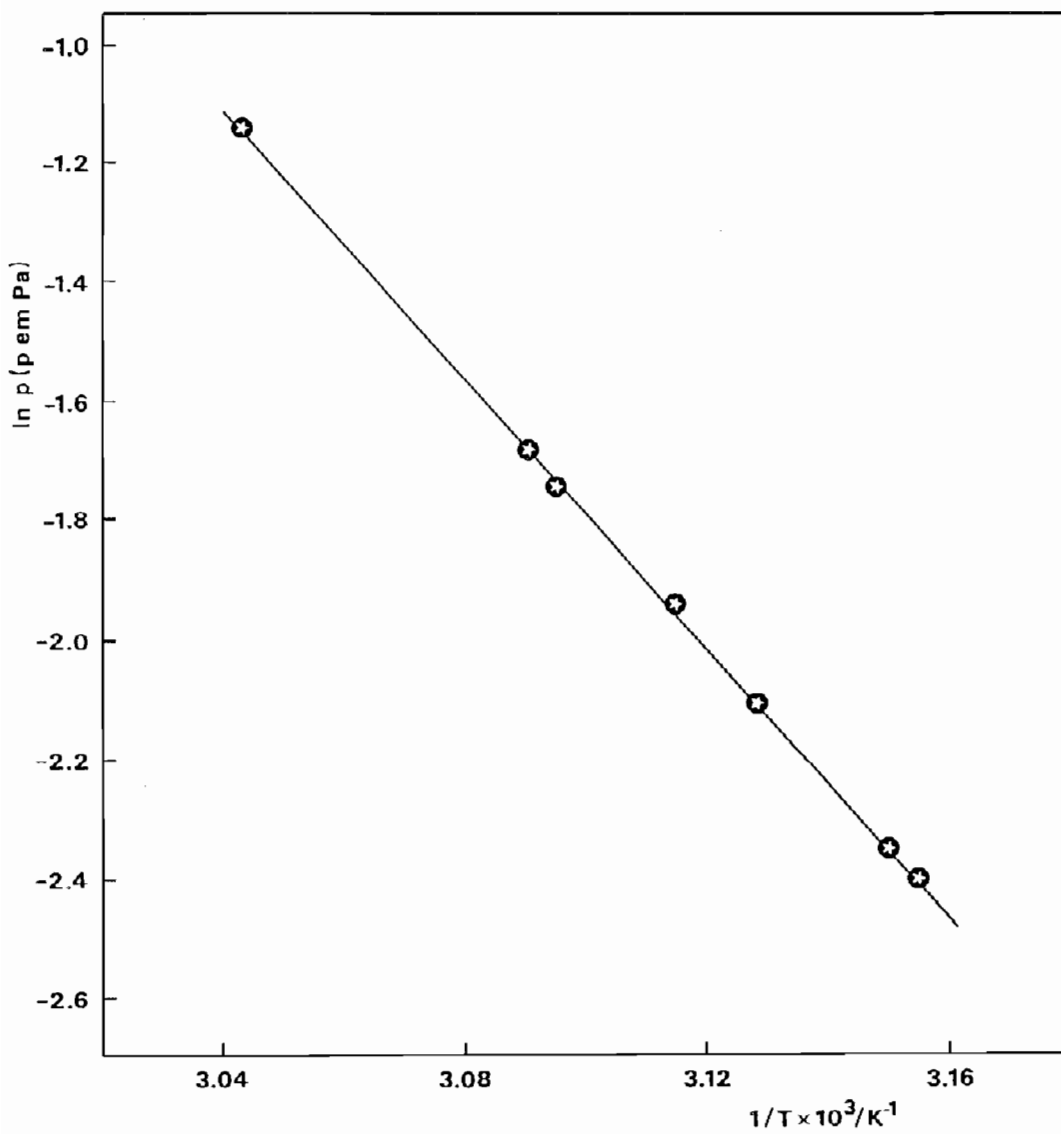


Figura 3.1 - Pressões de vapor do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

idêntico (ver equação (2.11)) e, neste caso, os testes efectuados sugerem a ausência do referido efeito (ver parágrafo 2.2.4).

Multiplicando o declive da relação (3.1) pela constante dos gases perfeitos obtém-se a entalpia de sublimação do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$:

$$\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H [\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2] = 93.6 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

O erro associado a esta grandeza corresponde ao produto do desvio padrão do coeficiente angular da recta (3.1) pelo factor t de Student para 95% de probabilidade.

Nas Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam-se os resultados das medidas efectuadas com o difenilacetileno usando dois orifícios com áreas iguais a $4.00 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ e $4.54 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$.

A Figura 3.2 mostra as representações de $\ln p$ em função de $1/T$. Aplicando o método dos mínimos quadrados a cada um dos conjuntos de pontos experimentais obtiveram-se respectivamente, as equações (3.2) e (3.3), com coeficientes de correlação iguais a 0.9997 e 0.9999:

$$\text{série 1: } \ln p = -(11983.6 \pm 120.5)/T + 37.805 \pm 0.403 \quad (3.2)$$

$$\text{série 2: } \ln p = -(12047.1 \pm 62.4)/T + 38.000 \pm 0.208 \quad (3.3)$$

Tabela 3.2 - Pressões de vapor do difenilacetileno em função da temperatura

(série 1: $A = 4.00 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$; $r = 3.57 \times 10^{-2} \text{ cm}$; $l = 2.09 \times 10^{-3} \text{ cm}$)

| T/K | t/s | m/g | p/Pa |
|--------|-------|---------|---------|
| 295.09 | 81195 | 0.00639 | 0.06034 |
| 298.94 | 79430 | 0.01051 | 0.10187 |
| 300.58 | 90000 | 0.01485 | 0.12731 |
| 296.58 | 81869 | 0.00802 | 0.07517 |
| 297.98 | 78088 | 0.00900 | 0.08862 |
| 301.58 | 75712 | 0.01434 | 0.14632 |
| 303.13 | 85294 | 0.01949 | 0.17686 |

Tabela 3.3 - Pressões de vapor do difenilacetileno em função da temperatura

(série 2: $A = 4.54 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$; $r = 3.80 \times 10^{-2} \text{ cm}$; $l = 2.09 \times 10^{-3} \text{ cm}$)

| T/K | t/s | m/g | p/Pa |
|--------|-------|---------|---------|
| 296.07 | 81184 | 0.00816 | 0.06781 |
| 297.61 | 84148 | 0.01041 | 0.08364 |
| 299.05 | 74159 | 0.01117 | 0.10204 |
| 301.77 | 70872 | 0.01525 | 0.14628 |
| 302.46 | 69345 | 0.01630 | 0.15993 |
| 300.05 | 76627 | 0.01324 | 0.11721 |

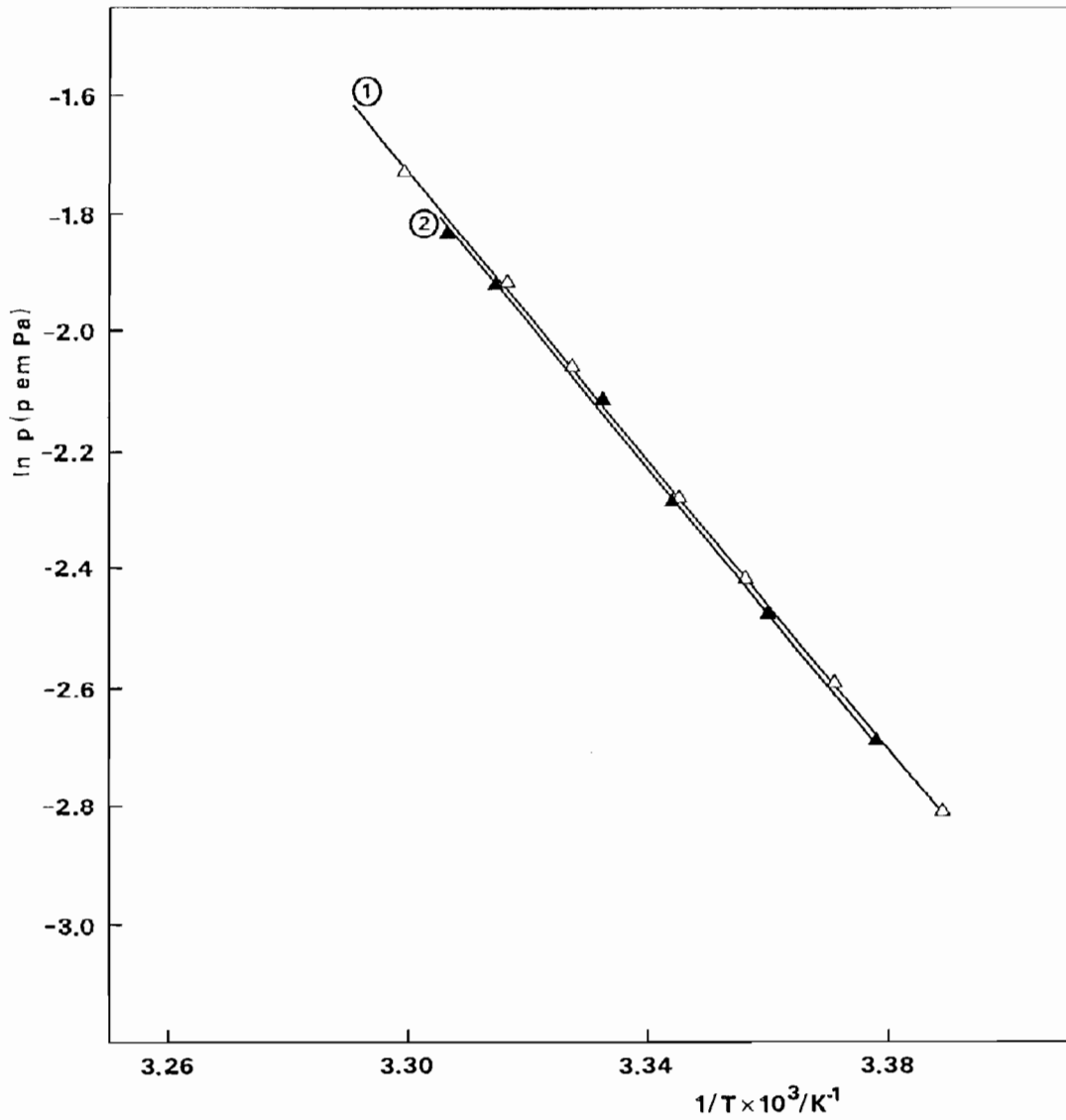


Figura 3.2 - Pressões de vapor do difenilacetileno obtidas com furos diferentes

① $A = 4.00 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$; ② $A = 4.54 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$

Os valores obtidos indicam que também nestas experiências deve estar ausente o efeito de auto-arrefecimento. Para além disso, nota-se na Figura 3.2 que as rectas correspondentes aos dois furos diferentes estão praticamente coincidentes, o que não acontecia no caso do ferroceno (ver Figura 2.9). Este facto não significa necessariamente que, comparativamente ao $\text{Fe}(\text{Cp})_2$, as pressões de vapor medidas para o difenilacetileno estejam mais próximas das pressões de saturação, mas sim que quanto mais baixa for a pressão de vapor do composto estudado menor é a influência de uma variação da área do furo sobre o valor de p calculado.

Multiplicando os declives de (3.2) e (3.3) pela constante dos gases perfeitos é possível achar as entalpias de sublimação correspondentes (as incertezas associadas aos valores incluem o factor t de Student para 95% de probabilidade):

$$\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H = 99.6 \pm 2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H = 100.2 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como se vê, os resultados são muito semelhantes. Atendendo a que os intervalos de temperatura a que se referem são praticamente idênticos, é lícito calcular a sua média. Nestas condições propõe-se:

$$\Delta_{\text{sub m}} H^{\circ} [\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5] = 99.9 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

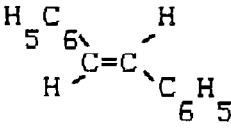
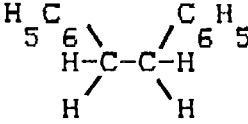
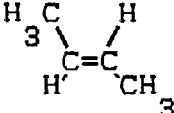
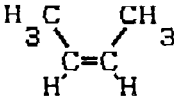
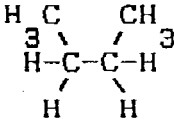
Encontraram-se na literatura dois valores para a entalpia de sublimação do difenilacetileno. Usando uma aparelhagem de torsão-efusão, Wolf e Weghofer, em 1938, obtiveram $88.7 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ à temperatura média de 317 K [114], não sendo de esperar que a correcção deste resultado para 298.15 K o altere apreciavelmente (ver Apêndice 5.1). Mais recentemente (1986), Chickos, através de um método espectroscópico, chegou a $90.4 \pm 4.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ no intervalo de temperatura entre 299 e 321 K [115].

Os dados da Tabela 3.4 mostram que em famílias de compostos semelhantes a entalpia de sublimação (ou de vaporização) aumenta com o aumento da insaturação, sugerindo ainda que os resultados da literatura para o difenilacetileno são baixos. A luz desta comparação, o valor medido na presente tese parece ser o mais aceitável.

3.2 - Resultados de calorimetria de combustão

A energia de combustão do $\text{W}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ foi determinada com o auxílio do calorímetro de combustão de bomba rotativa e da técnica experimental descritos no parágrafo 2.3.2.

Tabela 3.4 - Entalpias de sublimação ou de vaporização de alguns compostos orgânicos [40]

| Fórmula | nome/estado | $\Delta H_{\text{sub m}}^{\circ}$ ou $\Delta H_{\text{vap m}}^{\circ}$ /kJ mol ⁻¹ |
|---|-----------------------|--|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ | difenilacetileno (cr) | 99.9±1.5* |
|  | trans-estilbeno (cr) | 99.2±0.4 |
|  | 1,2-difeniletano (cr) | 91.4±0.5 |
| $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | butino-2 (l) | 26.6±0.0 |
|  | trans-buteno-2 (l) | 21.6±0.1 |
|  | cis-buteno-2 (l) | 21.6±0.1 |
|  | butano (l) | 21.0±0.1 |

* Esta tese

A conversão do resultado obtido para o estado padrão (ver correcções de Washburn no Apêndice 5.3) foi efectuada com base nos dados e relações aplicados por Hu et al. [96] à combustão do ácido p-clorobenzóico. Algumas destas relações não são rigorosamente transferíveis para o caso do $W(Cp)_2Cl_2$ e a extrapolação realizada pode conduzir a erros sistemáticos consideráveis [88-90]. Para tentar minimizar esses erros queimou-se o óleo de silicone usado como auxiliar, em condições idênticas às das experiências com o complexo organometálico; em seguida, calculou-se a respectiva energia de combustão recorrendo também aos dados de Hu et al; este valor foi por sua vez utilizado no cálculo da energia de combustão do $W(Cp)_2Cl_2$. O processo que se acaba de descrever é geralmente designado por método das experiências comparativas (ver 2.3.2). Os resultados dessas experiências estão resumidos na Tabela 3.5. O símbolo ΔT_{ad} representa a variação de temperatura associada ao fenómeno em estudo (ver Apêndice 5.2); T_i e T_f são respectivamente a temperatura do calorímetro no início e no fim do período principal; ϵ_c^i e ϵ_c^f são os equivalentes energéticos do conteúdo da bomba (solução+cadinho+etc.) no estado inicial e no estado final; $\Delta m(H_2O)$ representa a diferença entre a massa de água existente no vaso calorimétrico durante a calibração (4059.0 g) e durante a experiência; $\Delta U(1BP)$ é a energia de combustão que

Tabela 3.5 - Combustão do óleo de parafina

| | | | | | |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $m''(\text{óleo})/\text{g}$ | 0.38271 | 0.38388 | 0.38329 | 0.38346 | 0.39284 |
| $m'''(\text{rast})/\text{g}$ | 0.00219 | 0.00220 | 0.00233 | 0.00243 | 0.00244 |
| $\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$ | 0.85282 | 0.85579 | 0.85448 | 0.85526 | 0.87571 |
| T_i/K | 296.25085 | 296.25094 | 296.24952 | 296.24977 | 296.25059 |
| T_f/K | 297.18697 | 297.18887 | 297.18580 | 297.18750 | 297.20801 |
| $c_i^c/\text{J K}^{-1}$ | 54.6 | 54.6 | 54.6 | 54.6 | 54.7 |
| $c_f^c/\text{J K}^{-1}$ | 55.7 | 55.7 | 55.7 | 55.7 | 55.8 |
| $\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$ | -12.8 | -13.0 | -13.3 | -13.1 | -13.5 |
| $-\Delta U(\text{BP})/\text{J}$ | 17649.0 | 17709.8 | 17681.6 | 17698.4 | 18120.2 |
| $\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$ | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.9 |
| $\Delta_{\text{ign}}/\text{J}$ | 1.1 | 1.1 | 1.0 | 1.1 | 1.1 |
| $\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$ | 19.1 | 19.1 | 19.1 | 19.1 | 19.1 |
| $\Delta U(\text{As}_2\text{O}_3)/\text{J}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $-\Delta_c U(\text{rast})/\text{J}$ | 35.5 | 35.8 | 37.8 | 39.4 | 39.6 |
| $-\Delta_c U^0(\text{óleo})/\text{J g}^{-1}$ | 45935.0 | 45952.6 | 45944.8 | 45963.9 | 45938.6 |

Valor médio: $45947.0 \pm 5.2 \text{ J g}^{-1}$

se observaria se o conjunto das transformações químicas verificadas durante o ensaio decorressem isotermicamente a 298.15 K; ΔU_{Σ} representa o somatório das correcções de Washburn; $\Delta_{ign} U$ é a energia associada à ignição; $\Delta U(\text{HNO}_3)$ refere-se à formação de HNO_3 durante a combustão e foi calculada com base no valor de $-59.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ atribuído à obtenção de 0.1 mol dm^{-3} de HNO_3 a partir de $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ [116]; $\Delta U(\text{As}_2\text{O}_3)$ representa a energia de oxidação do As_2O_3 calculada pelo processo de Hu et al. [96] (neste caso o seu valor é nulo dado que não se observou qualquer variação da concentração inicial de óxido arsenioso); finalmente $\Delta U(\text{rast})$ é a energia de combustão do fio de algodão cuja fórmula empírica é $\text{CH}_{1.686} \text{O}_{0.843}$ e foi baseada em 16250 J g^{-1} [117].

A incerteza que afecta a energia de combustão do óleo de fórmula empírica $\text{CH}_{1.886}$, é o desvio padrão da média dos cinco ensaios. Para calcular a massa das amostras em vácuo e algumas das correcções de Washburn usaram-se os seguintes valores auxiliares [117]: $\rho(298.15 \text{ K}) = 0.87 \text{ g cm}^{-3}$, $C_p = 2.22 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ e $-(\delta U/\delta p)_T = 0.25 \text{ J g}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$.

Na Tabela 3.6 estão indicados os resultados obtidos durante as experiências com o $\text{W}(\text{Cp})_2 \text{Cl}_2$. O quadro inclui todos os termos definidos na descrição da Tabela 3.5. Para além destes, $\Delta U(\text{W})$ representa a correcção associada à obtenção de

Tabela 3.6 - Combustão do W(Cp)₂Cl₂

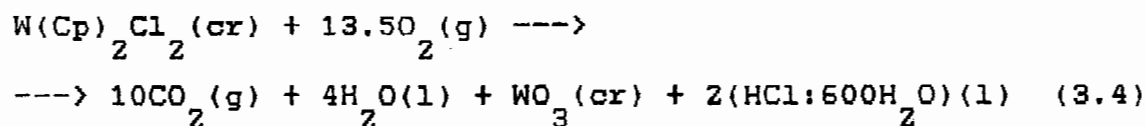
| | | | | | |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $m'(\text{comp})/\text{g}$ | 0.20114 | 0.20144 | 0.20237 | 0.20273 | 0.20184 |
| $m''(\text{óleo})/\text{g}$ | 0.39448 | 0.38608 | 0.39813 | 0.37952 | 0.38490 |
| $m'''(\text{rast})/\text{g}$ | 0.00216 | 0.00223 | 0.00230 | 0.00209 | 0.00210 |
| $\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$ | 1.03450 | 1.01796 | 1.04560 | 1.00427 | 1.01577 |
| T_i/K | 296.24675 | 296.24898 | 296.24904 | 296.25044 | 296.24950 |
| T_f/K | 297.35163 | 297.34149 | 297.36860 | 297.33042 | 297.34074 |
| $\epsilon_i^c/\text{J K}^{-1}$ | 54.8 | 54.8 | 54.8 | 54.8 | 54.8 |
| $\epsilon_f^c/\text{J K}^{-1}$ | 55.8 | 55.7 | 55.8 | 55.7 | 55.7 |
| $\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$ | -13.3 | -12.9 | -12.6 | -12.3 | -12.7 |
| $-\Delta U(\text{IBP})/\text{J}$ | 21407.3 | 21066.8 | 21640.1 | 20786.0 | 21022.4 |
| $\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$ | 17.0 | 16.8 | 17.2 | 16.5 | 16.7 |
| $\Delta_{\text{ign}} U/\text{J}$ | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| $\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$ | 19.1 | 19.1 | 19.1 | 19.1 | 19.1 |
| $\Delta U(\text{As}_2\text{O}_3)/\text{J}$ | 29.9 | 26.6 | 26.6 | 26.6 | 27.2 |
| $\Delta U(\text{H})/\text{J}$ | 3.1 | 2.8 | 3.0 | 3.6 | 1.4 |
| $\Delta U(\text{C})/\text{J}$ | 2.4 | 2.9 | 0.0 | 2.0 | 3.1 |
| $-\Delta_c U(\text{rast})/\text{J}$ | 35.1 | 36.2 | 37.3 | 33.9 | 34.1 |
| $-\Delta_c U(\text{óleo})/\text{J}$ | 18079.4 | 17739.0 | 18292.7 | 17437.8 | 17684.9 |
| $-\Delta_c U^0(\text{comp})/\text{J g}^{-1}$ | 16064.4 | 16052.9 | 16055.2 | 16063.7 | 16071.1 |

Valor médio: 16061.5 ± 3.3 J g⁻¹

tungsténio metálico e foi calculada com base em -839.2 ± 0.8 kJ mol^{-1} [118], que é o valor correspondente à respectiva oxidação a WO_3 ; $\Delta U(\text{C})$ é o termo referente ao carbono não oxidado a CO_2 e obtém-se a partir da energia de combustão de C (grafite, cr) (-33 kJ g^{-1} [117]).

Para calcular a massa das amostras de $\text{W(Cp)}_2\text{Cl}_2$ em vácuo e algumas das correcções de Washburn usaram-se os seguintes valores auxiliares: $\rho(298.15 \text{ K}) = 2.65 \text{ g cm}^{-3}$, estimado com base na hipótese de uma relação directa entre o peso molecular e a densidade e nos valores desta publicados para os análogos de molibdénio, 1.96 g cm^{-3} [119] e titânio, 1.60 g cm^{-3} [120]; $C_p = 0.645 \text{ J g}^{-1}$, estimado pela regra de Koop [121]; e $-(\delta U/\delta p) = 0.1 \text{ J g}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$, que representa a ordem de grandeza geralmente encontrada para este factor nos sólidos.

O valor médio da energia de combustão do $\text{W(Cp)}_2\text{Cl}_2$, $-\Delta U_c^0 = 16061.5 \pm 3.3 \text{ J g}^{-1}$, refere-se à reacção:



As incertezas na calibração e na energia de combustão do óleo contribuem respectivamente com $\pm 2.0 \text{ J g}^{-1}$ e $\pm 8.2 \text{ J g}^{-1}$ para

$\Delta U_{c m}^{\circ} [W(Cp)_2 Cl_2, cr]$, sendo portanto a incerteza total igual a $\pm 9.1 J g^{-1}$.

Conforme recomendado [122,123], este erro deve ser duplicado quando se consideram as quantidades molares. Assim, atendendo a que o peso molecular do $W(Cp)_2 Cl_2$ é igual a $384.945 g mol^{-1}$ vem:

$$\Delta U_{c m}^{\circ} [W(Cp)_2 Cl_2, cr] = 6182.8 \pm 7.0 kJ mol^{-1}$$

Como

$$\Delta H_{c m}^{\circ} = \Delta U_{c m}^{\circ} + \Delta nRT \quad (3.5)$$

sendo Δn a diferença entre os números de moles dos produtos e dos reagentes gasosos (neste caso $\Delta n = 3.5 mol$), vem para a reacção (3.4):

$$\Delta H_{c m}^{\circ} [W(Cp)_2 Cl_2, cr] = 6191.5 \pm 7.0 kJ mol^{-1}$$

Tendo em conta que, $\Delta H_{f m}^{\circ} (CO_2, g) = -393.51 \pm 0.13 kJ mol^{-1}$ [38],
 $\Delta H_{f m}^{\circ} (H_2O, l) = -285.830 \pm 0.042 kJ mol^{-1}$ [38], $\Delta H_{f m}^{\circ} (WO_3, cr) =$
 $= -842.91 \pm 0.54 kJ mol^{-1}$ [118] e $\Delta H_{f m}^{\circ} (HCl: 600H_2O, l) = -166.5 \pm 0.1$
 $kJ mol^{-1}$ [116], obtém-se finalmente:

$$\Delta H_{f,m}^{\circ} [W(Cp)_2 Cl_2, cr] = -62.8 \pm 7.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A medida da entalpia de formação do $W(Cp)_2 Cl_2$ tinha sido efectuada em 1976 por Tel'noi et al. [124], recorrendo a uma bomba de combustão estática e servindo-se do ácido benzóico como auxiliar. O valor médio a que chegaram após dez ensaios foi $-71.1 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, devendo notar-se que a respectiva incerteza não inclui, por exemplo, a contribuição do auxiliar de combustão. A concordância entre este resultado e o determinado na presente tese é aceitável, tendo em conta as características das experiências em causa. A necessidade de recorrer a auxiliares de combustão e, simultaneamente, de reduzir o tamanho das amostras (a massa de complexo usada nestas experiências, 0.2 g, é cerca de cinco vezes menor que a massa habitualmente queimada em experiências com substâncias orgânicas, ~1 g) tem como consequência inevitável um aumento da incerteza associada à entalpia de formação do composto em estudo. Neste caso, a energia de combustão do $W(Cp)_2 Cl_2$ representa em média 15% do valor global observado, sendo a contribuição do óleo 84%; o erro na determinação da energia de combustão deste último reflecte-se totalmente no valor medido para o complexo. Para além disso, o uso de massas pequenas faz ampliar a influência dos erros cometidos no doseamento dos

produtos quando se calculam as energias por grama ou por mole. Assim, por exemplo, uma variação de 2% no número de moles de As_2O_3 existentes no estado final (que deve corresponder ao erro das determinações) é acompanhada por uma variação de 7 kJ mol⁻¹ em $\Delta H_f^o [W(Cp)_2Cl_2, cr]$.

Tel'noi e al. [124] descrevem que o $W(Cp)_2Cl_2$ foi queimado juntamente com uma pastilha de ácido benzóico sob uma pressão de O_2 igual a 2.9 MPa. Aparentemente a combustão era "limpa", dado que os autores não assinalam a presença de metal incompletamente oxidado ou não oxidado no estado final. Foram efectuadas várias tentativas de reproduzir estas condições experimentais procedendo à ignição de uma pastilha do complexo colocada sobre uma pastilha de ácido benzóico e vice-versa. Experimentou-se ainda colocar uma mistura de $W(Cp)_2Cl_2$ e ácido benzóico dentro de um saco de Melinex, moldar uma pastilha com este conjunto e queimá-lo no calorímetro a 2.9 MPa de O_2 . Em todos estes ensaios verificaram-se sempre explosões ou combustões incompletas. A diferença de comportamento observada relativamente às experiências de Tel'noi et al. talvez seja devida a aspectos físicos, como o tamanho das partículas das amostras.

3.3 - Resultados de calorimetria de solução-reacção

Os calorímetros descritos no parágrafo 2.3.3 foram utilizados para determinar as entalpias de formação de vários complexos organometálicos por reacção destes com iodo em tolueno, ou com HCl em éter isopropílico.

Os ciclos termodinâmicos a partir dos quais foi possível deduzir as referidas entalpias de formação estão exemplificados para os casos do $W(Cp)_2(H)I$ (solução de I_2 em tolueno) e do $Mo(Cp)_2(C_2H_5)_2$ (solução de HCl em éter isopropílico). Nos restantes sistemas, os ciclos são idênticos aos anteriores ou bastante análogos, pelo que foram omitidos na descrição. Todas as entalpias de sublimação utilizadas para calcular as entalpias de formação dos complexos no estado gasoso foram estimadas, com excepção de $\Delta_{sub m}^{\circ} [Mo(Cp)_2(C_2H_5)_2]$, a qual foi medida no âmbito da presente tese. As estimativas são discutidas caso a caso e basearam-se fundamentalmente nos seguintes critérios: (1) relação directa entre os pesos moleculares dos compostos de uma dada família e dados correspondentes de $\Delta_{sub m}^{\circ}$; (2) compostos de diferentes metais de transição com idênticos ligandos mantêm as diferenças entre as respectivas entalpias de sublimação. Como se verá, as regras acima enunciadas, além de por vezes serem difíceis de aplicar

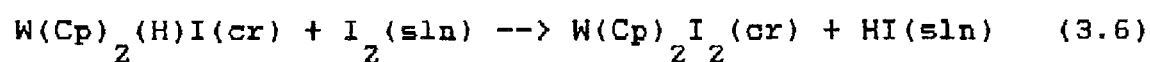
devido à falta de dados adequados, podem conduzir a erros significativos. Por isso, algumas dessas estimativas são pouco mais que apostas subjectivas baseadas no escasso número de resultados experimentais publicados na literatura para os complexos da família dos bis-ciclopentadienilos. O intervalo de incerteza atribuído a cada valor representa o grau de confiança depositado na aposta.

Esta secção inclui ainda os resultados da determinação da entalpia de formação da solução de HCl em éter isopropílico, usada como reagente calorimétrico.

Nas Tabelas, m/g representa a massa do reagente limitante ao qual está referida a entalpia medida experimentalmente, $\epsilon / \text{J K}^{-1}$ é a constante de calibração do calorímetro e $\Delta T_{ad} / \text{K}$ é a variação de temperatura associada ao fenómeno em estudo se este decorresse em condições adiabáticas (ver Apêndice 5.2).

As incertezas que afectam os valores de entalpia medidos correspondem ao dobro do desvio padrão da média dos vários ensaios efectuados [122,123].

3.3.1 - $\text{W(Cp)}_2(\text{H})\text{I} + \text{I}_2$



Esta reacção foi realizada em tolueno e, embora não esteja descrita na literatura, conhece-se a reacção análoga do $W(Cp)_2H_2$ com iodo [56,69] onde se produz $W(Cp)_2I_2$ e ácido iodídrico, permanecendo este último em solução.

O $W(Cp)_2I_2$ é insolúvel no meio reaccional e foi identificado pelo seu espectro no infravermelho.

Para dosear o HI, desarejou-se num tubo de Schlenk uma solução de I_2 (1.93 mmol) em tolueno (100 ml) e seguidamente quebrou-se no seu seio uma ampola de vidro contendo 0.87 mmol de $W(Cp)_2(H)I$. A mistura ficou em agitação durante 40 min. Depois, trabalhando ao ar, procedeu-se à extracção do HI com água desionizada. O H^+ foi titulado com KOH 0.048 M até ao ponto de viragem da fenolftaleína, e o I^- foi determinado pelo método de Volhard e por titulação com KIO_3 após adição de tiosulfato de sódio e clorofórmio [94]. Os doseamentos indicam que a formação de HI é quantitativa e que o ácido iodídrico permanece no tolueno.

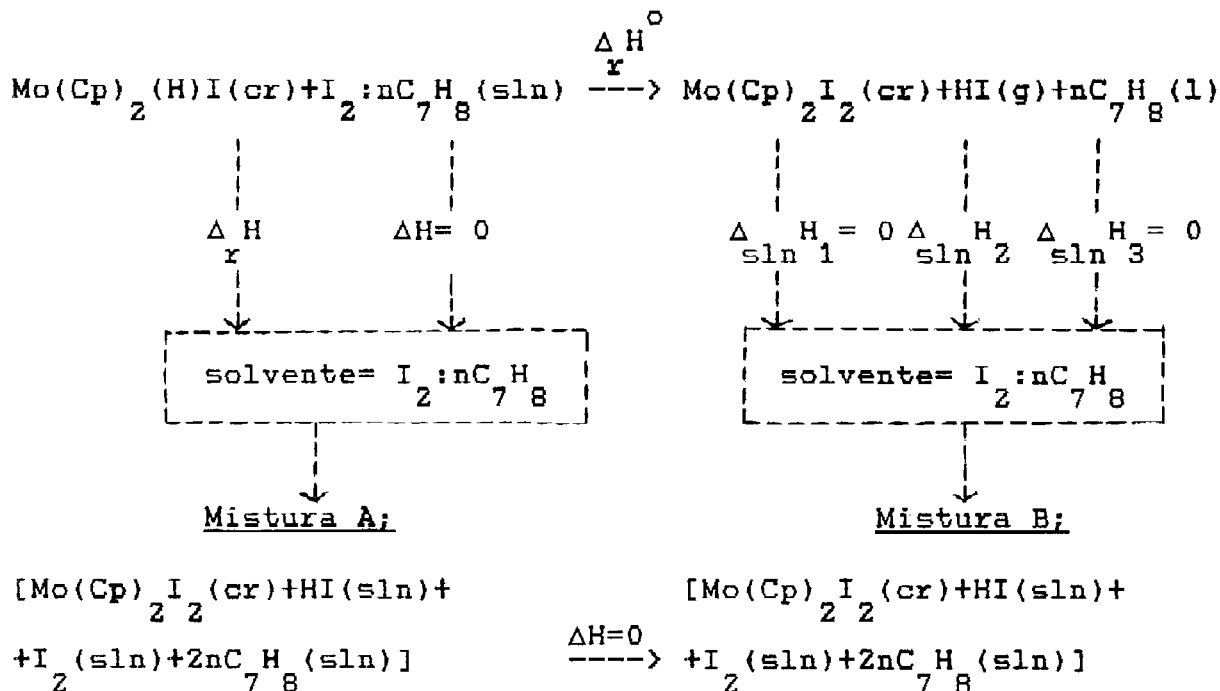
Os resultados obtidos durante as experiências calorimétricas encontram-se na Tabela 3.7 onde n_{I_2}/n representa a razão entre o número de moles de iodo em solução e o número de moles do complexo. Com base no valor médio da entalpia da reacção, ΔH_x , calculou-se a entalpia de formação do $W(Cp)_2(H)I$ recorrendo ao seguinte ciclo termodinâmico:

Tabela 3.7 - Resultados da reacção $W(Cp)_2(H)I + I_2$

| m/g | m(I ₂)/g | n(I ₂)/n | ε/J K ⁻¹ | ΔT _{ad} /K | -ΔH _r /kJ mol ⁻¹ |
|---------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|--|
| 0.37700 | 0.4150 | 1.9 | 240.69 | 0.44661 | 126.01 |
| 0.32642 | 0.4330 | 2.3 | 237.81 | 0.41126 | 132.42 |
| 0.33001 | 0.4342 | 2.3 | 237.73 | 0.40734 | 129.68 |
| 0.32802 | 0.4211 | 2.4 | 232.83 | 0.40554 | 127.22 |
| 0.24611 | 0.3282 | 2.3 | 235.73 | 0.31967 | 135.32 |

Valor médio: -130.1 ± 3.4 kJ mol⁻¹

PM[W(Cp)₂(H)I] = 441.9514 g mol⁻¹



As entalpias de dissolução de cada reagente ou produto foram determinadas de modo a que a mistura final resultante da dissolução dos reagentes tivesse, tanto quanto possível, a mesma composição que a mistura obtida por dissolução dos produtos.

Admitiu-se que a entalpia de diluição da solução $\text{I}_2 : n\text{C}_7\text{H}_8$, $\Delta_{\text{sln} 3} H$, era nula, pois segundo dados da literatura [69] não foi detectada qualquer alteração sistemática da entalpia de dissolução do iodo em tolueno fazendo variar significativamente a massa de iodo dissolvida (e portanto o número de moles de tolueno, n , por mole de iodo). Convém, no entanto, notar que, se a entalpia de diluição fosse da ordem do erro experimental

das medidas acima referidas (0.16 kJ mol^{-1}) a correcção associada à diluição seria em média cerca de 119 kJ mol^{-1} , já que nos ensaios calorimétricos com o $\text{W(Cp)}_2(\text{H})\text{I}$ por cada mole de iodo consumida "libertam-se" 742 moles de tolueno. Porém, o efeito de diluição observado em soluções aquosas de NaOH ou HCl na mesma gama de concentrações [125] corresponde a centésimas de kJ mol^{-1} , sendo de esperar um efeito bastante menor para soluções de I_2 em tolueno em que não se verifica a dissociação do soluto. Seguindo o critério geralmente adoptado para soluções aquosas [125] considerou-se que a entalpia de formação da solução $\text{I}_2:\text{nC}_7\text{H}_8$ era igual à entalpia de dissolução de iodo em tolueno $\Delta_{\text{sln } 4} \text{H} = 15.92 \pm 0.16 \text{ kJ mol}^{-1}$ [126]. Nestas condições, a partir do ciclo termodinâmico anterior deduz-se que:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{f m}}^{\circ} [\text{W(Cp)}_2(\text{H})\text{I}, \text{cr}] = & -\Delta_{\text{r}} \text{H} - \Delta_{\text{sln } 4} \text{H} + \Delta_{\text{sln } 2} \text{H} + \Delta_{\text{f m}}^{\circ} [\text{W(Cp)}_2\text{I}_2, \text{cr}] \\ & + \Delta_{\text{f m}}^{\circ} [\text{HI}, \text{g}] - \Delta_{\text{f m}}^{\circ} [\text{I}_2, \text{cr}] \quad (3.7) \end{aligned}$$

onde $\Delta_{\text{sln } 2} \text{H} = -29.6 \pm 2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ [126] representa a entalpia de dissolução do ácido iodídrico em tolueno. A entalpia de dissolução do $\text{W(Cp)}_2\text{I}_2$ em tolueno, $\Delta_{\text{sln } 1} \text{H}$, é nula [126]. Os restantes valores auxiliares vêm resumidos no Apêndice 5.4. Obteve-se:

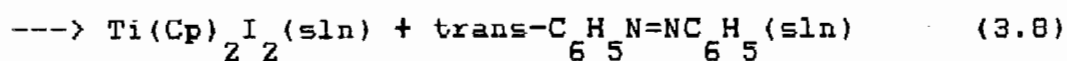
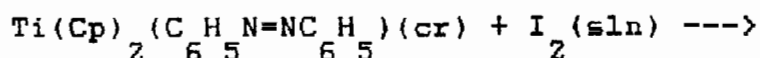
$$\Delta H_{f m}^{\circ} [W(Cp)_2(H)I, cr] = 177.1 \pm 10.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Estimando a entalpia de sublimação do complexo em $100 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ chega-se a:

$$\Delta H_{f m}^{\circ} [W(Cp)_2(H)I, g] = 277.1 \pm 12.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

O critério utilizado na estimativa de $\Delta H_{sub m}^{\circ}$ foi o seguinte: O valor de $\Delta H_{sub m}^{\circ}$ medido para o $W(Cp)_2H_2$ (PM= 316.05 g mol⁻¹) é $84.1 \pm 3.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [127]. A entalpia de sublimação proposta para o $W(Cp)_2I_2$ (PM= 567.848 g mol⁻¹) é $104.6 \pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ [91]. Considerando uma relação directa entre pesos moleculares e $\Delta H_{sub m}^{\circ}$ prevê-se, com base no valor do dihidreto, que $\Delta H_{sub m}^{\circ} [W(Cp)_2(H)I] = 177.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ e com base no valor do diiodeto $\Delta H_{sub m}^{\circ} [W(Cp)_2(H)I] = 81.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Neste caso adoptou-se $\Delta H_{sub m}^{\circ} = 100 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.3.2 - $Ti(Cp)_2(C_6H_5N=NC_6H_5) + I_2$

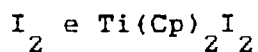


A formação quantitativa de diiodeto e azobenzeno na reacção acima indicada foi demonstrada por Floriani et al. [60]. Porém, os seus resultados não permitem concluir se o estado final contém apenas trans-azobenzeno. A hipótese da presença do isómero cis não pode ser excluída à partida, pois a estrutura do ligando no complexo é mais parecida com a do isómero cis do que com a do isómero trans [128]. Para verificar a inexistência de cis-azobenzeno na reacção (3.8) realizaram-se vários testes. Em primeiro lugar, determinou-se a sua entalpia de dissolução em tolueno saturado com argon U, tendo-se obtido $\Delta_{\text{sln } 5} H = 12.4 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (média de três ensaios); nestas experiências observaram-se diferenças de 14% entre as constantes de transferência de calor, k, calculadas para a calibração e para a dissolução, o que sugere a presença da isomerização lenta cis \rightarrow trans após a dissolução do cis-azobenzeno. Repetindo este ensaio em tolueno contendo quantidades de iodo semelhantes às utilizadas na reacção (3.8) observou-se um fenómeno exotérmico rápido ($\Delta_{\text{sln } 6} H = -29.6 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; média de três ensaios), o qual se tornou ainda mais rápido quando para além de iodo se adicionou $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{I}_2$ à solução ($\Delta_{\text{sln } 7} H = -30.8 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$; média de dois ensaios). Nestes dois últimos estudos a concordância entre as constantes de transferência de calor para a calibração e para a dissolução indicou que os processos

estavam completos no período em que decorre a reacção (3.8). Quebrando ampolas de trans-azobenzeno em tolueno contendo I_2 e $Ti(Cp)_2I_2$ verificou-se um efeito endotérmico: $\Delta H = 18.95 \pm 0.59 \text{ kJ mol}^{-1} \ln 2$ (ver Tabela 3.8). As quatro experiências acima descritas sugerem assim, que em presença de iodo e de $Ti(Cp)_2I_2$, a isomerização cis \rightarrow trans do azobenzeno é suficientemente rápida para que se possa admitir que o estado final da reacção (3.8) contém apenas o isómero trans. Este resultado não é inesperado, dado que a catálise da isomerização do azobenzeno pelo iodo e por complexos organometálicos como o $Mo(Cp)_2H_2$ já foi observada anteriormente [129,130].

O cálculo da entalpia de formação do $Ti(Cp)_2(C_6H_5N=NC_6H_5)$ implica o conhecimento da entalpia de formação do trans-azobenzeno, para a qual existem na literatura dois resultados não concordantes obtidos por calorimetria de combustão [40, 131]. Uma vez que não há razões evidentes para rejeitar à partida qualquer dos valores, tentou-se aproveitar o facto de ambos os autores terem estudado também o isómero cis para testar a consistência interna das suas determinações. Cammenga et al. [131] obtiveram para o isómero trans $\Delta H_{f,m}^{\circ} = 311.3 \pm 3.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ e para o cis $367.2 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Os dados de Davies e Gilbert [132], recalculados posteriormente em [40], conduziram a $\Delta H_{f,m}^{\circ} = 320.5 \pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o isómero trans e $\Delta H_{f,m}^{\circ} =$

Tabela 3.8 - Dissolução do trans-azobenzeno em tolueno contendo



| m/g | m(I ₂)/g | m[Ti(Cp) ₂ I ₂]/g | c / J K ⁻¹ | -ΔT _{ad} / K | Δ _{sln} H / kJmol ⁻¹ |
|---------|----------------------|--|-----------------------|-----------------------|--|
| 0.05642 | 0.1571 | 0.1328 | 248.65 | 0.02489 | 19.991 |
| 0.02934 | 0.0820 | 0.0690 | 250.21 | 0.01215 | 18.874 |
| 0.10773 | 0.5998 | 0.2563 | 247.92 | 0.04533 | 19.008 |
| 0.16312 | 0.4564 | 0.3836 | 254.18 | 0.06533 | 18.551 |
| 0.12170 | 0.3320 | 0.2866 | 253.61 | 0.04809 | 18.260 |

Valor médio: 18.95±0.59 kJ mol⁻¹

PM[C₁₂H₁₀N₂] = 182.2244 g mol⁻¹

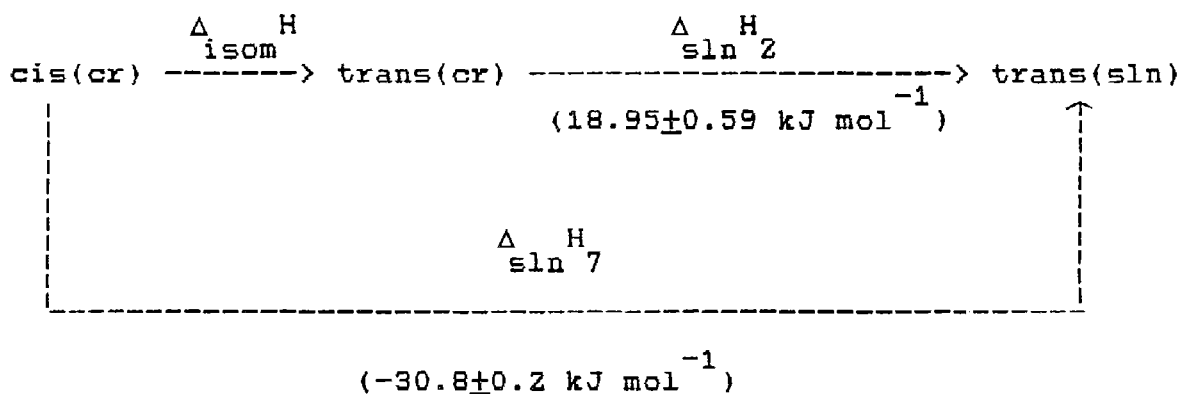
Tabela 3.9 - Dissolução do Ti(Cp)₂I₂ em tolueno contendo I₂

| m/g | m(I ₂)/g | c / J K ⁻¹ | -ΔT _{ad} / K | Δ _{sln} H / kJ mol ⁻¹ |
|---------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| 0.06363 | 0.0745 | 257.09 | 0.00351 | 6.13 |
| 0.04320 | 0.0500 | 254.98 | 0.00220 | 5.61 |
| 0.05145 | 0.0603 | 255.58 | 0.00271 | 5.81 |
| 0.09641 | 0.1140 | 258.73 | 0.00558 | 6.47 |
| 0.05295 | 0.0635 | 247.37 | 0.00279 | 5.62 |

Valor médio: 5.9±0.3 kJ mol⁻¹

PM[Ti(Cp)₂I₂] = 431.898 g mol⁻¹

362.8±2.5 kJ mol⁻¹ para o cis. As entalpias de isomerização cis(cr)→trans(cr) que se prevêm com base nos dois pares de valores anteriores são respectivamente: -55.9±3.8 kJ mol⁻¹ e -42.3±3.0 kJ mol⁻¹. Recorrendo ao ciclo seguinte:



e atendendo aos resultados para $\Delta_{\text{sln } 2}^{\text{H}}$ e $\Delta_{\text{sln } 7}^{\text{H}}$ obtidos na presente tese, pode concluir-se que $\Delta_{\text{isom}}^{\text{H}} = -49.8 \pm 0.3$ kJ mol⁻¹. Este exercício sugere que é desejável uma redeterminação das entalpias de formação dos dois isómeros. Na ausência de um critério objectivo, escolheu-se arbitrariamente o valor de $\Delta_{\text{f m}}^{\circ} [\text{trans-C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5, \text{cr}] = 320.5 \pm 1.7$ kJ mol⁻¹ obtido por Gilbert e Davies.

Os resultados experimentais da reacção (3.8), efectuada com amostras de complexo provenientes de quatro sínteses diferentes, estão indicados na Tabela 3.10. Pode ver-se que, de um modo geral, os valores correspondentes a uma dada amostra

Tabela 3.10 - Resultados da reacção $\text{Ti}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5) + \text{I}_2$

(Os tracejados separam as várias amostras de complexo. Os resultados, estão ordenados por ordem cronológica aparecendo a primeira determinação no topo da Tabela e a última na base. O valor atribuído ao intervalo de incerteza de ΔH_r encontra-se justificado no texto).

| m/g | m(I ₂)/g | n(I ₂)/n | c/J K ⁻¹ | $\Delta T_{ad}/K$ | $-\Delta H_r/\text{kJ mol}^{-1}$ |
|---------|----------------------|----------------------|---------------------|-------------------|----------------------------------|
| 0.12500 | 0.2633 | 3.0 | 250.55 | 0.21299 | 153.82* |
| 0.07807 | 0.1490 | 2.7 | 242.88 | 0.12283 | 137.69 |
| 0.10463 | 0.2030 | 2.8 | 249.61 | 0.14593 | 125.44 |
| 0.07106 | 0.1504 | 3.0 | 245.46 | 0.11473 | 142.79 |
| 0.10738 | 0.2254 | 3.0 | 249.02 | 0.18757 | 156.73* |
| 0.11475 | 0.2428 | 3.0 | 252.34 | 0.20012 | 158.56* |
| 0.01929 | 0.0414 | 3.1 | 247.69 | 0.02340 | 108.26 |
| 0.03700 | 0.0784 | 3.0 | 248.54 | 0.03810 | 92.21 |
| 0.08487 | 0.2430 | 4.1 | 251.29 | 0.14636 | 156.14* |
| 0.06874 | 0.1430 | 3.0 | 247.39 | 0.09363 | 121.41 |
| 0.08166 | 0.2000 | 3.5 | 244.57 | 0.11375 | 122.75 |
| 0.04308 | 0.1825 | 6.0 | 249.66 | 0.07880 | 164.41* |
| 0.03724 | 0.2100 | 8.0 | 243.42 | 0.04791 | 112.84 |
| 0.14222 | 0.2988 | 3.0 | 251.09 | 0.18434 | 117.27 |

Média dos valores assinalados com "*": $-157.9 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$

PM[Ti(Cp)₂(C₆H₅N=NC₆H₅)] = $360.3134 \text{ g mol}^{-1}$

decrecem ao longo do tempo, ou seja, do topo para a base da Tabela. Como se referiu no Capítulo 2, o complexo em causa é extraordinariamente sensível ao oxigénio e à humidade e a observação visual da cor apresentada pelo sólido dentro das ampolas sugeriu que os valores baixos podem ser atribuídos a uma decomposição parcial do composto antes de iniciado o ensaio calorimétrico: o $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)$ é preto na forma cristalina, castanho muito escuro se estiver pulverizado, e quando exposto ao ar decompõe-se instantaneamente originando um sólido amarelo. Sempre que a substância aparentava um tom castanho-claro a reacção correspondente vinha pouco exotérmica. Este facto levou a que a entalpia da reacção (3.8) fosse baseada apenas nos resultados mais exotérmicos. Embora o erro associado a estes seja $\pm 3.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, o erro global de todas as determinações é $\pm 12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Resolveu-se, por isso, fixar o intervalo de incerteza de ΔH_x em $\pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$.

A entalpia de formação do complexo estudado foi calculada através da expressão:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5), \text{cr}] = & -\Delta H_x - \Delta H_{\text{sln } 4} + \Delta H_{\text{sln } 2} + \Delta H_{\text{sln } 1} \\ & + \Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{I}_2, \text{cr}] + \Delta H_{f,m}^{\circ}[\text{trans-C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5, \text{cr}] \quad (3.9) \end{aligned}$$

onde $\Delta_{\text{sln } 4} H = 15.92 \pm 0.16 \text{ kJ mol}^{-1}$ [126], $\Delta_{\text{sln } 2} H$ (ver Tabela 3.8) e $\Delta_{\text{sln } 1} H$ (ver Tabela 3.9) são, respectivamente, as entalpias de dissolução do iodo, do trans-azobenzeno e do $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{I}_2$ (ver ciclo 3.1). Os restantes valores auxiliares encontram-se no Apêndice 5.4. Obteve-se:

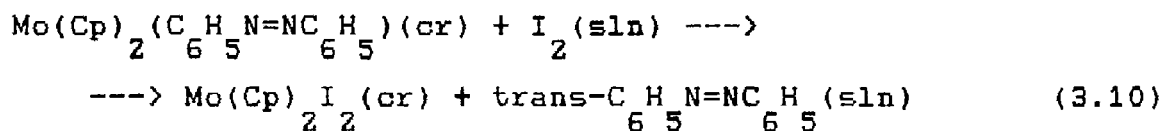
$$\Delta_{\text{f m}}^{\circ} [\text{Ti}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5), \text{cr}] = 338.9 \pm 16.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Admitindo que a entalpia de sublimação do complexo em estudo é $110 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$ vem:

$$\Delta_{\text{f m}}^{\circ} [\text{Ti}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5), \text{g}] = 448.9 \pm 22.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A estimativa da entalpia de sublimação deste complexo é particularmente difícil. Com base nos pesos moleculares e nos dados experimentais de $\Delta_{\text{sub m}}^{\circ}$ referentes ao $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{CO})_2$ (PM=234.1098; $\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} = 84.2 \pm 3.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [133]) e ao $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ (PM=248.995; $\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} = 118.8 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ [91]) prevêem-se entalpias de sublimação para o $\text{Ti}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)$ de, respectivamente, 130 e 171 kJ mol^{-1} . Atendendo aos resultados geralmente encontrados para compostos do tipo bis-ciclopentadienilo [20] os valores anteriores parecem demasiado elevados. Como tal fixou-se $\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} [\text{Ti}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)]$ em $110 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.3.3 - $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5) + \text{I}_2$



Esta reacção não se encontra descrita na literatura. A formação de diiodeto foi confirmada por espectroscopia no infravermelho e, com base nos testes efectuados para o sistema análogo de titânio, admitiu-se que o segundo produto da reacção era o trans-azobenzeno.

Os resultados experimentais estão indicados na Tabela 3.11. A Tabela 3.12 refere-se à medida da entalpia de dissolução do trans-azobenzeno na solução final $\Delta_{\text{sln}} H$. Partindo destes valores foi possível calcular a entalpia de formação do complexo em estudo por intermédio da equação:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{f m}}^{\circ}[\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5), \text{cr}] = & -\Delta_{\text{r}} H - \Delta_{\text{sln}} H_4 + \Delta_{\text{sln}} H_2 \\ & + \Delta_{\text{f m}}^{\circ}[\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{I}_2, \text{cr}] + \Delta_{\text{f m}}^{\circ}[\text{trans-C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5, \text{cr}] \end{aligned} \quad (3.11)$$

onde $\Delta_{\text{sln}} H = 15.92 \pm 0.16 \text{ kJ mol}^{-1}$ [126] é a entalpia de dissolução do I_2 em tolueno. Os restantes valores auxiliares encontram-se no Apêndice 5.4. Obteve-se:

Tabela 3.11 - Resultados da reacção: $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5) + \text{I}_2$

| m/g | m(I ₂)/g | n(I ₂)/n | ε/J K ⁻¹ | ΔT _{ad} /K | -ΔH _r /kJ mol ⁻¹ |
|---------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|--|
| 0.12962 | 0.6438 | 8.0 | 252.12 | 0.21546 | 171.14 |
| 0.08127 | 0.3064 | 6.1 | 253.12 | 0.13052 | 166.01 |
| 0.09160 | 0.2802 | 4.9 | 254.99 | 0.14602 | 165.99 |
| 0.16124 | 0.5025 | 5.0 | 253.94 | 0.25988 | 167.14 |
| 0.08431 | 0.2602 | 5.0 | 259.74 | 0.13804 | 173.67 |

Valor médio: $-168.8 \pm 3.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

PM[$\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)$] = $408.3658 \text{ g mol}^{-1}$

Tabela 3.12 - Dissolução do trans-azobenzeno em tolueno contendo I₂ e $\text{Mo}(\text{Cp})_2 \text{I}_2$

| m/g | m(I ₂)/g | m[$\text{Mo}(\text{Cp})_2 \text{I}_2$]/g | ε/J K ⁻¹ | -ΔT _{ad} /K | Δ _{sln} H ₂ /kJmol ⁻¹ |
|---------|----------------------|--|---------------------|----------------------|--|
| 0.08562 | 0.5185 | 0.2430 | 251.94 | 0.03757 | 20.145 |
| 0.14626 | 0.8082 | 0.3783 | 252.00 | 0.06537 | 20.524 |
| 0.16930 | 0.9351 | 0.4379 | 258.09 | 0.07340 | 20.390 |
| 0.15812 | 0.8783 | 0.4244 | 250.05 | 0.07051 | 20.319 |
| 0.14313 | 0.7931 | 0.3739 | 253.01 | 0.06574 | 21.176 |

Valor médio: $20.51 \pm 0.35 \text{ kJ mol}^{-1}$

PM[C₁₂H₁₀N₂] = $182.2244 \text{ g mol}^{-1}$

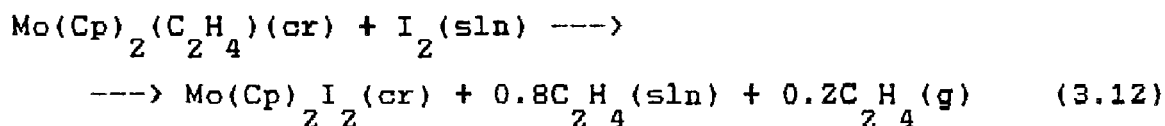
$$\Delta H_{f m}^{\circ} [\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5), \text{cr}] = 563.7 \pm 8.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Admitindo que a entalpia de sublimação é igual a $90 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$ vem:

$$\Delta H_{f m}^{\circ} [\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5), \text{g}] = 653.7 \pm 17.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A estimativa de $\Delta H_{\text{sub m}}^{\circ}$ baseou-se no valor proposto para o complexo análogo de titânio e na existência de uma diferença de 20 kJ mol^{-1} entre as entalpias de sublimação publicadas para os dicloretos de titânio e de molibdénio [91].

3.3.4 - $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_2\text{H}_4) + \text{I}_2$



A formação de $\text{Mo}(\text{Cp})_2 \text{I}_2$ nesta reacção foi estabelecida por espectroscopia no infravermelho. Conforme referido no Capítulo 2, para identificar e dosear o etileno na fase gasosa e na fase líquida recorreu-se à cromatografia gás-líquido. Esta análise foi efectuada com base em dois ensaios calorimétricos independentes e os resultados obtidos encontram-se na Tabela

3.13. A luz destas determinações parece razoável admitir que -80% do etileno fica retido na fase líquida. Os resultados calorimétricos da reacção (3.12) estão indicados na Tabela

3.14. Partindo destes valores, foi possível calcular a entalpia de formação do complexo em estudo através da equação:

$$\Delta H_{f m}^{\circ} [\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_2\text{H}_4), \text{cr}] = -\Delta H_r - \Delta_{\text{sln}} H_4 + 0.80 \Delta_{\text{sln}} H_2 + \Delta H_{f m}^{\circ} [\text{Mo}(\text{Cp})_2 \text{I}_2, \text{cr}] + \Delta H_{f m}^{\circ} [\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}] \quad (3.13)$$

sendo $\Delta_{\text{sln}} H_4 = 15.92 \pm 0.16 \text{ kJ mol}^{-1}$ [126] e $\Delta_{\text{sln}} H_2 = -8.8 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [134] respectivamente as entalpias de dissolução do iodo e do etileno em tolueno. Os restantes valores auxiliares estão resumidos no Apêndice 5.4. Obteve-se:

$$\Delta H_{f m}^{\circ} [\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_2\text{H}_4), \text{cr}] = 285.0 \pm 8.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

com base nas entalpias de sublimação determinadas experimentalmente para o $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{CH}_3)_2$ (PM= 256.1984; $\Delta_{\text{sub}} H^{\circ} = 70.4 \pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ [70]) e para o $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (PM= 284.252; $\Delta_{\text{sub}} H^{\circ} = 93.6 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, esta tese) e na hipótese da sua relação directa com o peso molecular prevêem-se, respectivamente, os valores de 69.8 e de 83.6 para $\Delta_{\text{sub}} H^{\circ} [\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_2\text{H}_4)]$. A média

Tabela 3.13 - Doseamento do etileno

| m[Mo(Cp) ₂ (C ₂ H ₄)l]/g | n _t (C ₂ H ₄)x10 ⁵ /mol ^a | n _e (C ₂ H ₄)x10 ⁵ /mol ^{a,b} | | |
|--|---|---|-----------|------|
| | | F.Gasosa | F.Líquida | Tot. |
| 0.02334 | 8.7 | 1.3±0.10 | 7.1±1.9 | 8.4 |
| 0.02215 | 8.7 | 1.9±0.40 | 6.2±0.64 | 8.1 |

a. n_t(C₂H₄) é o número de moles de etileno que se podem libertar, calculado com base na massa de complexo usada no ensaio; n_e(C₂H₄) é o número de moles de etileno determinadas experimentalmente.

b. A incerteza associada aos valores corresponde ao desvio padrão da média dos resultados das várias injeções realizadas no cromatógrafo.

Tabela 3.14 - Resultados da reacção Mo(Cp)₂(C₂H₄) + I₂

| m/g | m(I ₂)/g | n(I ₂)/n | ε/J K ⁻¹ | ΔT _{ad} /K | -ΔH _r /kJ mol ⁻¹ |
|---------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|--|
| 0.02778 | 0.2710 | 9.8 | 245.14 | 0.08181 | 183.50 |
| 0.04392 | 0.2718 | 6.2 | 241.24 | 0.13542 | 189.07 |
| 0.03672 | 0.2742 | 7.5 | 239.76 | 0.11312 | 187.74 |
| 0.03594 | 0.2710 | 7.6 | 241.21 | 0.10822 | 184.62 |
| 0.02442 | 0.2734 | 11.2 | 241.88 | 0.07358 | 185.25 |

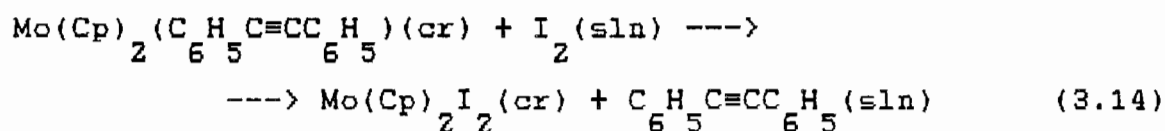
Valor médio: -186.0±2.1 kJ mol⁻¹

PM[Mo(Cp)₂(C₂H₄)l] = 254.1826 g mol⁻¹

dos dois resultados é igual a 77 kJ mol^{-1} . Admitindo que este valor vem afectado de uma incerteza de $\pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ obtém-se:

$$\Delta_{f m}^{\circ} [\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5], \text{g}] = 362.0 \pm 12.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3.3.5 - $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5 + \text{I}_2$



A reacção anterior foi efectuada em tolueno e não se encontra descrita na literatura. Para identificar o diiodeto recorreu-se à espectroscopia no infravermelho. A formação de difenilacetileno foi postulada, mas os resultados calorimétricos sugerem que não é de esperar a obtenção de outros produtos finais como, por exemplo, os resultantes da iodação do ligando (pelo menos em quantidades significativas): o iodo reage com o $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5$ em menos de 8 minutos e a concordância entre as constantes de transferência de calor para a calibração e para a reacção é excelente (em média cerca de 1%). A iodação do difenilacetileno à temperatura ambiente leva semanas [135] e o ataque do iodo ao ligando complexado parece pouco provável [6].

Os resultados calorimétricos da reacção (3.14) estão indicados na Tabela 3.15. A Tabela 3.16 refere-se à dissolução do difenilacetileno em tolueno contendo I_2 e $Mo(Cp)_2 I_2$, $\Delta_{sln} H_2$.

A entalpia de formação do complexo estudado foi calculada através da expressão:

$$\Delta_{f m}^{\circ} [Mo(Cp)_2 (C_6H_5C \equiv CC_6H_5), cr] = -\Delta H_r - \Delta_{sln} H_4 + \Delta_{sln} H_2 + \Delta_{f m}^{\circ} [Mo(Cp)_2 I_2, cr] + \Delta_{f m}^{\circ} [C_6H_5C \equiv CC_6H_5, cr] \quad (3.15)$$

sendo $\Delta_{sln} H_4 = 15.92 \pm 0.16 \text{ kJ mol}^{-1}$ [126] a entalpia de dissolução do iodo em tolueno. Os restantes valores auxiliares estão resumidos no Apêndice 5.4. Obteve-se:

$$\Delta_{f m}^{\circ} [Mo(Cp)_2 (C_6H_5C \equiv CC_6H_5), cr] = 511.4 \pm 8.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Recorrendo novamente à hipótese de uma relação directa entre a entalpia de sublimação e o peso molecular, bem como aos dados relativos aos complexos $Mo(Cp)_2 (CH_3)_2$ e $Mo(Cp)_2 (C_2H_5)_2$ já citados na descrição do sistema $Mo(Cp)_2 (C_2H_4)$, prevê-se que $\Delta_{sub m}^{\circ} [Mo(Cp)_2 (C_6H_5C \equiv CC_6H_5)] = 100 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$. Nestas condições:

$$\Delta_{f m}^{\circ} [Mo(Cp)_2 (C_6H_5C \equiv CC_6H_5), g] = 611.4 \pm 12.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.15 - Resultados da reacção $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5) + \text{I}_2$

| m/g | m(I ₂)/g | n(I ₂)/n | ε/J K ⁻¹ | ΔT _{ad} /K | -ΔH _r /kJ mol ⁻¹ |
|---------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|--|
| 0.02080 | 0.0973 | 7.5 | 244.17 | 0.02740 | 130.06 |
| 0.04240 | 0.1016 | 3.8 | 238.62 | 0.05621 | 127.92 |
| 0.03463 | 0.0997 | 4.6 | 248.09 | 0.04417 | 127.95 |
| 0.02023 | 0.1016 | 8.0 | 249.56 | 0.02606 | 129.92 |
| 0.00842 | 0.1024 | 19.4 | 250.65 | 0.01090 | 131.21 |

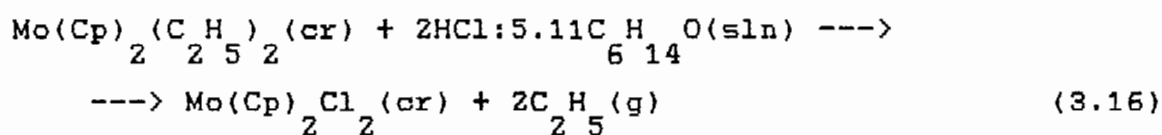
Valor médio: -129.4 ± 1.3 kJ mol⁻¹

Tabela 3.16 - Dissolução do difenilacetileno em tolueno contendo I₂ e $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{I}_2$

| m/g | m(I ₂)/g | m[Mo(Cp) ₂ I ₂]/g | ε/J K ⁻¹ | -ΔT _{ad} /K | Δ _{sln} H ₂ /kJmol ⁻¹ |
|---------|----------------------|--|---------------------|----------------------|--|
| 0.07246 | 0.1002 | 0.1200 | 253.07 | 0.02545 | 15.84 |
| 0.03886 | 0.1000 | 0.0683 | 253.86 | 0.01463 | 17.03 |
| 0.20673 | 0.1017 | 0.3450 | 253.62 | 0.06968 | 15.24 |
| 0.05313 | 0.1014 | 0.0803 | 254.51 | 0.01695 | 14.47 |
| 0.05949 | 0.1034 | 0.0992 | 252.83 | 0.02090 | 15.83 |

Valor médio: 15.68 ± 0.84 kJ mol⁻¹

3.3.6 - $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{HCl}$



A formação de dicloreto nesta reacção foi estabelecida por espectroscopia no infravermelho. Conforme referido no Capítulo 2, para identificar o etano recorreu-se à cromatografia gás-líquido. Dado que nestas experiências o líquido não foi analisado, admite-se que todo o C_2H_6 se encontra na fase gasosa.

Os resultados calorimétricos obtidos estão resumidos na Tabela 3.17. A partir do valor médio de ΔH_r calculou-se a entalpia de formação do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ com base no seguinte ciclo termodinâmico:

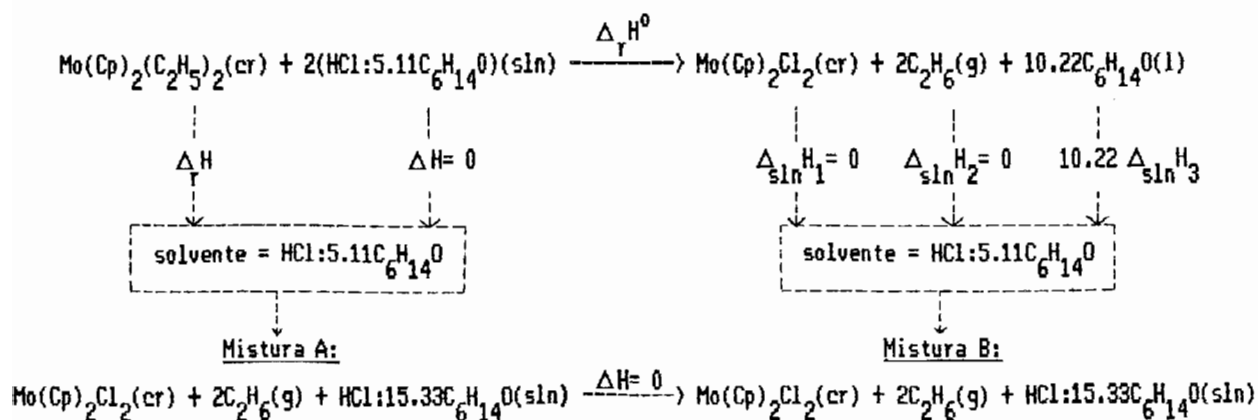


Tabela 3.17 - Resultados da reacção $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{HCl}$

| m/g | $\epsilon/\text{J K}^{-1}$ | $\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$ | $-\Delta H_r/\text{kJ mol}^{-1}$ |
|---------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 0.03801 | 268.63 | 0.09667 | 194.20 |
| 0.04441 | 265.31 | 0.11486 | 195.05 |
| 0.03440 | 265.52 | 0.08791 | 192.88 |
| 0.03047 | 261.35 | 0.08091 | 197.27 |
| 0.02490 | 260.10 | 0.06556 | 194.66 |

Valor médio: $-194.8 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\text{PM}[\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2] = 284.252 \text{ g mol}^{-1}$

donde se deduz que:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f m}^{\circ} [\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2 (\text{cr})] = & -\Delta H_r + 10.22 \Delta H_{\text{sln } 3} \\ & + 2 \Delta H_{f m}^{\circ} [\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}] + \Delta H_{f m}^{\circ} [\text{Mo}(\text{Cp})_2 \text{Cl}_2, \text{cr}] \\ & - 2 \Delta H_{f m}^{\circ} [\text{HCl}:5.11\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}, \text{sln}] \end{aligned} \quad (3.17)$$

A entalpia de formação da solução $\text{HCl}:5.11\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ foi determinada na presente tese (ver secção 3.3.8). Efectuaram-se algumas tentativas para medir o efeito térmico, $\Delta H_{\text{sln } 3}$, associado à diluição desta como resultado da reacção principal. Partindo ampolas com quantidades estequiométricas de éter isopropílico em $\text{HCl}:5.11\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ chegou-se aos valores da Tabela 3.18, sendo de notar a considerável dispersão observada. Realizando idênticas experiências com as ampolas totalmente cheias de éter obtiveram-se os resultados que se encontram na Tabela 3.19. Embora neste último caso a diluição seja 15 vezes superior à do primeiro, o valor médio de $\Delta H_{\text{sln } 3}$ correspondente é cerca de três vezes menor que o da Tabela 3.18. Estes dois ensaios mostram claramente que o calorímetro utilizado não permite efectuar com precisão a experiência pretendida. Dado que a sensibilidade foi maior nos ensaios da Tabela 3.19 (maiores massas, maiores valores de ΔT_{ad}) escolheu-se o

Tabela 3.18 - Dissolução do éter isopropílico (quantidade este-
queométrica) em HCl:5.11C₆H₁₄O (ver texto)

| m/g | $\epsilon/\text{J K}^{-1}$ | $\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$ | $-\Delta_{\text{sln}} H_3/\text{kJ mol}^{-1}$ |
|---------|----------------------------|---------------------------------|---|
| 0.12396 | 285.40 | 0.00130 | 0.306 |
| 0.12661 | 280.38 | 0.00065 | 0.147 |
| 0.12657 | 279.01 | 0.00221 | 0.498 |
| 0.10510 | 285.22 | 0.00430 | 1.192 |
| 0.12578 | 284.99 | 0.00314 | 0.727 |

Valor médio: $-0.57 \pm 0.36 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\text{PM}[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}] = 102.176 \text{ g mol}^{-1}$; $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}) = 0.725 \text{ g cm}^{-3}$

Tabela 3.19 - Dissolução do éter isopropílico em
HCl:5.11C₆H₁₄O (valor usado na pre-
sente tese, ver texto)

| m/g | $\epsilon/\text{J K}^{-1}$ | $\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$ | $-\Delta_{\text{sln}} H_3/\text{kJ mol}^{-1}$ |
|---------|----------------------------|---------------------------------|---|
| 1.11092 | 273.18 | 0.00419 | 0.105 |
| 1.09681 | 272.76 | 0.00755 | 0.192 |
| 1.12858 | 274.37 | 0.00547 | 0.136 |
| 1.13843 | 278.77 | 0.00365 | 0.091 |
| 1.12157 | 274.40 | 0.00583 | 0.146 |

Valor médio: $-0.13 \pm 0.04 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\text{PM}[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}] = 102.176 \text{ g mol}^{-1}$; $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}) = 0.725 \text{ g cm}^{-3}$

Tabela 3.20 - Verificação de que a entalpia de dissolução do $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ no meio reaccional é nula

| m/g | $\epsilon/\text{J K}^{-1}$ | $-\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$ |
|--------------|----------------------------|----------------------------------|
| 0.0691 | 273.18 | 0.00129 |
| 0.08128 | 272.34 | 0.00105 |
| 0.07433 | 274.37 | 0.00190 |
| Ampola vazia | 278.77 | 0.00164 |

resultado correspondente para $\Delta_{\text{sln } 3} H$ com a consciência de que é provavelmente um majorante do valor exacto.

O $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ precipita do meio reaccional e aparentemente a precipitação é completa dado que a solução fica transparente. Para confirmar que a entalpia de dissolução correspondente, $\Delta_{\text{sln } 1} H$, é nula, determinaram-se as variações de temperatura associadas à quebra de ampolas contendo diferentes massas de dicloreto. Conforme mostra a Tabela 3.20 tais variações são semelhantes ao ΔT_{ad} correspondente à quebra de uma ampola vazia na mesma solução. Parece assim razoável considerar $\Delta_{\text{sln } 1} H = 0$. Nestas condições, a partir da equação (3.17) deduz-se (os restantes valores auxiliares encontram-se no Apêndice 5.4):

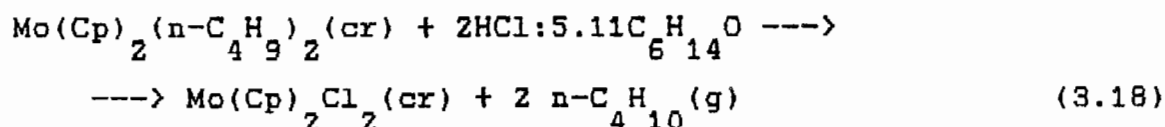
$$\Delta H_{f m}^{\circ}[\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{cr}] = 217.9 \pm 3.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tendo em conta a entalpia de sublimação do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ medida experimentalmente ($93.6 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$; ver parágrafo 3.1) conclui-se que:

$$\Delta H_{f m}^{\circ}[\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{g}] = 311.5 \pm 3.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como curiosidade, note-se que se $\Delta H_{\text{sub m}}^{\circ}[\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ tivesse sido estimada com base no valor publicado para a entalpia de sublimação do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{CH}_3)_2$ ($70.4 \pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ [70]; $\text{PM} = 256.1984 \text{ g mol}^{-1}$) e na suposta relação directa de $\Delta H_{\text{sub m}}^{\circ}$ com os pesos moleculares ter-se-ia obtido como resultado 78.1 kJ mol^{-1} , o que representa um desvio de 15 kJ mol^{-1} relativamente ao valor proposto na presente tese.

3.3.7 - $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2 + \text{HCl}$



Esta reacção é análoga à do dietilo descrita na secção anterior. A formação do dicloreto foi estabelecida por

espectroscopia no infravermelho. Para identificar o butano recorreu-se à cromatografia gás-líquido e admitiu-se que todo o $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ se encontra na fase gasosa.

Os resultados dos ensaios calorimétricos estão indicados na Tabela 3.21. A entalpia de formação do complexo em estudo foi calculada com base na equação:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f m}^{\circ} [\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{n-C}_4\text{H}_9)_2, \text{cr}] = & -\Delta H_r + 10.24 \Delta_{\text{sln}}^{\circ} \text{H}_3 \\ & + 2 \Delta H_{f m}^{\circ} [\text{n-C}_4\text{H}_9, \text{g}] + \Delta H_{f m}^{\circ} [\text{Mo}(\text{Cp})_2 \text{Cl}_2, \text{cr}] \\ & - 2 \Delta H_{f m}^{\circ} [\text{HCl}; 5.11 \text{C}_6\text{H}_{14} \text{O}, \text{sln}] \end{aligned} \quad (3.19)$$

A entalpia de formação da solução ácida e a respectiva entalpia de diluição, $\Delta_{\text{sln}}^{\circ} \text{H}_3$, foram determinadas na presente tese (ver Tabela 3.19 e Secção 3.3.8). Os restantes valores auxiliares encontram-se no Apêndice 5.4. Obteve-se:

$$\Delta H_{f m}^{\circ} [\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{n-C}_4\text{H}_9)_2, \text{cr}] = 142.2 \pm 4.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Com base nas entalpias de sublimação determinadas experimentalmente para o $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{CH}_3)_2$ [70] e para o $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (ver secção 3.1), e na hipótese da sua relação directa com o peso molecular dos complexos prevêem-se, respectivamente, valores de 93.5 e 112.1 kJ mol^{-1} para a

Tabela 3.21 - Resultados da reacção $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2 + \text{HCl}$

| m/g | $c/\text{J K}^{-1}$ | $\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$ | $-\Delta H_r/\text{kJ mol}^{-1}$ |
|---------|---------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 0.06212 | 266.36 | 0.14123 | 206.11 |
| 0.08652 | 263.25 | 0.19946 | 206.56 |
| 0.11208 | 265.14 | 0.25711 | 207.02 |
| 0.09255 | 266.84 | 0.20718 | 203.31 |
| 0.04336 | 267.38 | 0.09398 | 197.71 |

Valor médio: $-204.1 \pm 3.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

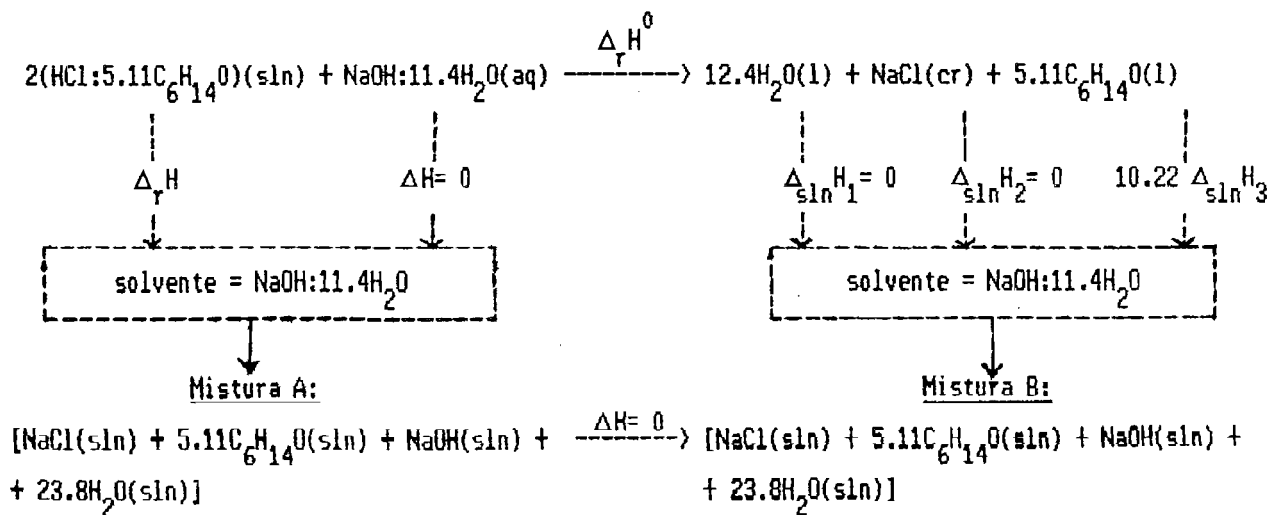
$\text{PM}[\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2] = 340.36386 \text{ g mol}^{-1}$

entalpia de sublimação do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$. A média dos dois resultados é aproximadamente igual a 103 kJ mol^{-1} . Atribui-se arbitrariamente a este valor uma incerteza de $\pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$. Nestas condições, propõe-se:

$$\Delta_{f,m}^{\circ}[\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2, \text{g}] = 245.2 \pm 11.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3.3.8 - Entalpia de formação das soluções HCl:5.11 éter isopropílico (1.34 M) e HCl:5.35 éter isopropílico (1.28 M)

A entalpia de formação da solução HCl:5.11 éter isopropílico ($\rho_{20^\circ\text{C}} = 0.748 \text{ g cm}^{-3}$, medida experimentalmente com um picnómetro) foi determinada a partir da reacção com NaOH: $11.4\text{H}_2\text{O}$ (4.8 M) e de uma série de ensaios auxiliares que podem resumir-se no ciclo seguinte:



Do esquema anterior conclui-se que:

$$\Delta_{f,m}^{\circ}(\text{HCl}; 5.11\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}) = -\Delta_r H + 12.4\Delta_{\text{sln } 1} H + \Delta_{\text{sln } 2} H + 5.11\Delta_{\text{sln } 3} H + \Delta_{f,m}^{\circ}(\text{NaCl}, \text{cr}) + \Delta_{f,m}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_{f,m}^{\circ}(\text{NaOH}; 11.4\text{H}_2\text{O}) \quad (3.20)$$

Os resultados experimentais referentes às medidas de $\Delta_r H$, $\Delta_{\text{sln } 1} H$, $\Delta_{\text{sln } 2} H$, e $\Delta_{\text{sln } 3} H$ encontram-se nas Tabelas 3.22 a 3.25. Sabendo que $\Delta_{f,m}^{\circ}(\text{NaCl}, \text{cr}) = -411.153 \pm 0.084 \text{ kJ mol}^{-1}$ [125], $\Delta_{f,m}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.830 \pm 0.042 \text{ kJ mol}^{-1}$ [38] e $\Delta_{f,m}^{\circ}(\text{NaOH}; 11.4\text{H}_2\text{O}) = -469.905 \pm 0.084 \text{ kJ mol}^{-1}$ [125] obteve-se:

$$\Delta_{f,m}^{\circ}(\text{HCl}; 5.11\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}) = -144.1 \pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

As soluções de HCl/éter isopropílico usadas nas reacções com os alquilos de molibdénio (ver 3.3.6 e 3.3.7) variaram de título entre os primeiros e os últimos ensaios de uma dada série. Este problema está relacionado com o facto de o volume de fase gasosa acessível ao ácido clorídrico no interior do frasco representado da Figura 2.2 ir aumentando à medida que a solução vai sendo gasta. Como o decréscimo de concentração inicial observado ao longo de todos os ensaios não ultrapassou 0.04 M, avaliou-se a importância deste efeito nas medidas experimentais determinando a entalpia de formação de uma

Tabela 3.22 - Resultados da reacção HCl:5.11 éter isopropílico (1.34 M) + NaOH:11.4H₂O (4.8 M)

| m/g | n(HCl)x10 ³ /mol | ϵ /J K ⁻¹ | ΔT_{ad} /K | $-\Delta H_r$ /kJ mol ⁻¹ |
|---------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| 1.12523 | 2.0158 | 611.97 | 0.26925 | 81.741 |
| 1.17730 | 2.1091 | 613.10 | 0.27980 | 81.336 |
| 1.16950 | 2.0951 | 609.69 | 0.27702 | 80.615 |
| 1.17229 | 2.0981 | 608.77 | 0.28137 | 81.640 |
| 1.17874 | 2.1117 | 612.23 | 0.28068 | 81.376 |

Valor médio: -81.34 ± 0.39 kJ mol⁻¹

Tabela 3.23 - Dissolução de H₂O em NaOH:11.4H₂O

| m/g | ϵ /J K ⁻¹ | ΔT_{ad} x10 ³ /K | $-\Delta_{sln} H_1$ /kJ mol ⁻¹ |
|---------|-------------------------------|-------------------------------------|---|
| 0.04727 | 609.46 | 1.2494 | 0.290 |
| 0.04989 | 608.58 | 1.4231 | 0.330 |
| 0.03080 | 612.65 | 0.8008 | 0.287 |
| 0.04141 | 618.87 | 1.3329 | 0.359 |
| 0.04028 | 612.20 | 1.4624 | 0.401 |

Valor médio: -0.33 ± 0.04 kJ mol⁻¹

Tabela 3.24 - Dissolução de NaCl em NaOH:11.4H₂O diluído com H₂O

| m/g | $\epsilon/\text{J K}^{-1}$ | $\Delta T_{\text{ad}} \times 10^3 / \text{K}$ | $-\Delta_{\text{sln}} H_2 / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|---------|----------------------------|---|---|
| 0.13594 | 607.18 | 2.6064 | 0.680 |
| 0.12178 | 612.22 | 2.5122 | 0.738 |
| 0.11142 | 608.82 | 2.6389 | 0.843 |
| 0.12081 | 616.32 | 2.1702 | 0.647 |
| 0.12469 | 608.88 | 3.0963 | 0.883 |

Valor médio: $-0.76 \pm 0.09 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.25 - Dissolução do éter isopropílico em NaOH: 11.4H₂O diluído com H₂O e contendo NaCl

| m/g | $\epsilon/\text{J K}^{-1}$ | $\Delta T_{\text{ad}} \times 10^2 / \text{K}$ | $-\Delta_{\text{sln}} H_3 / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|---------|----------------------------|---|---|
| 1.13555 | 612.89 | 2.1226 | 1.171 |
| 1.15635 | 612.15 | 2.3226 | 1.256 |
| 1.16738 | 614.26 | 2.3225 | 1.249 |
| 1.14241 | 617.77 | 2.4691 | 1.372 |
| 1.13224 | 612.99 | 2.3293 | 1.289 |

Valor médio: $1.27 \pm 0.06 \text{ kJ mol}^{-1}$

solução $\text{HCl}:5.35\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ (1.28 M). Os resultados da reacção desta solução ($\rho^{20^\circ\text{C}} = 0.747$, medida com um picnómetro) com $\text{NaOH}:11.4\text{H}_2\text{O}$ estão indicados na Tabela 3.26. Admitindo que os valores de $\Delta_{\text{sln } 1} \text{H}$, $\Delta_{\text{sln } 2} \text{H}$ e $\Delta_{\text{sln } 3} \text{H}$ são idênticos aos obtidos para o ácido 1.34 M e recorrendo novamente à equação (3.20) chegou-se a:

$$\Delta_{\text{f m}}^{\circ}(\text{HCl}:5.35\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}) = -144.3 \pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como se vê, a entalpia de formação desta solução é aproximadamente igual à da anterior, podendo portanto concluir-se que o erro da variação de concentração verificada entre os ensaios calorimétricos de um mesmo sistema é desprezável.

Titulando várias soluções no início e no fim das experiências pôde constatar-se que as respectivas concentrações se mantinham inalteradas dentro do erro das determinações. Ambos os testes acima descritos explicam a boa precisão obtida durante os estudos do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ e do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$.

Convém por último referir, que durante as reacções das soluções ácidas com $\text{NaOH}:11.4\text{H}_2\text{O}$ obtiveram-se valores "baixos" (pouco exotérmicos) para $\Delta_{\text{r}} \text{H}$ sempre que as ampolas utilizadas (ver Figura 2.20a) se encontravam parcialmente cheias e tanto mais baixos quanto menor a massa de líquido na ampola. Este

Tabela 3.26 - Resultados da reacção HCl:5.35 éter isopropílico (1.28 M) + NaOH:11.4H₂O (4.8 M)

| m/g | n(HCl)x10 ³ /mol | c/J K ⁻¹ | ΔT _{ad} /K | -ΔH _r /kJ mol ⁻¹ |
|---------|-----------------------------|---------------------|---------------------|--|
| 1.19139 | 2.0415 | 618.68 | 0.26732 | 81.012 |
| 1.19575 | 2.0489 | 618.83 | 0.26956 | 81.415 |
| 1.20101 | 2.0580 | 615.97 | 0.26755 | 80.079 |
| 1.16492 | 1.9961 | 612.54 | 0.26200 | 80.400 |
| 1.20402 | 2.0631 | 617.80 | 0.26823 | 80.322 |

Valor médio: -80.85±0.53 kJ mol⁻¹

problema está também relacionado com a passagem de HCl para a fase gasosa e foi resolvido enchendo totalmente as ampolas. A título de exemplo, resumem-se na Tabela 3.27 os resultados das experiências efectuadas com ampolas incompletamente cheias.

Tabela 3.27 - Reacção da solução de HCl:5.11 éter isopropílico (1.34 M) + NaOH:11.4H₂O (4.8 M) usando ampolas parcialmente cheias com a solução ácida.

| m/g | $-\Delta H_r / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|---------|------------------------------------|
| 0.27011 | 52.0 |
| 0.42184 | 66.6 |
| 0.92442 | 77.6 |

4.1 - Considerações gerais

Este último capítulo é dedicado, sobretudo, à discussão da energética das ligações M-L nos complexos $M(Cp)_2 L_n$ ($n=1,2$) estudados na presente tese. Conforme se viu na Introdução, as principais medidas termoquímicas da "força" das ligações químicas (entalpias de dissociação e termos de entalpia de ligação) estão relacionadas com as entalpias de formação dos compostos no estado gasoso. Estes dados foram obtidos no Capítulo 3 e encontram-se agora resumidos na Tabela 4.1. O cálculo de termos de entalpia de ligação, $E(M-L)$, entalpias de dissociação médias, $\bar{D}(M-L)$, e entalpias de dissociação parciais, $D_1(M-L)$ e $D_2(M-L)$, a partir de $\Delta H_f^\circ(g)$, em compostos do tipo bis-ciclopentadienilo, é tradicionalmente efectuado pelo método descrito no parágrafo 4.2 [43]. Os resultados da aplicação desse método aos vários complexos estudados na presente tese são discutidos nos restantes parágrafos. Nalguns casos foi possível utilizar esses resultados ou as entalpias de formação que figuram na Tabela 4.1 para analisar a termodinâmica de reacções com interesse para a química organometálica dos elementos de transição.

Tabela 4.1 - Entalpias de formação padrão dos complexos estudados (kJ mol^{-1})^a

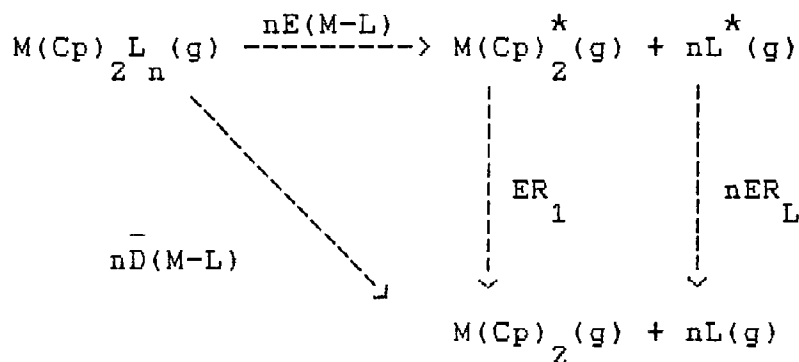
| Complexo | $\Delta H_{f m}^{\circ}(\text{cr})$ | $\Delta H_{\text{sub } m}^{\circ}$ | $\Delta H_{f m}^{\circ}(\text{g})$ |
|--|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| $\text{W}(\text{Cp})_2 \text{Cl}_2$ | -62.8 ± 7.1 | (104.6 ± 4.2) ^b | 41.8 ± 8.2 |
| $\text{W}(\text{Cp})_2 (\text{H})\text{I}$ | 177.1 ± 10.9 | (100 ± 5) | 277.1 ± 12.0 |
| $\text{Ti}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)$ | 338.9 ± 16.6 | (110 ± 15) | 448.9 ± 22.4 |
| $\text{Mn}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)$ | 563.7 ± 8.6 | (90 ± 15) | 653.7 ± 17.3 |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_2\text{H}_4)$ | 285.0 ± 8.2 | (77 ± 10) | 362.0 ± 12.9 |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)$ | 511.4 ± 8.0 | (100 ± 10) | 611.4 ± 12.8 |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 217.9 ± 3.2 | 93.6 ± 1.8 | 311.5 ± 3.5 |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2 (\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ | 142.2 ± 4.6 | (103 ± 10) | 245.2 ± 11.0 |

^a Valores estimados são indicados entre parêntesis

^b Ref. [91]

4.2 - Método de cálculo de entalpias de ligação em complexos do tipo bis-ciclopentadienilo

Em complexos $M(Cp)_2 L$, os termos de entalpia de ligação, $E(M-L)$, e as entalpias de dissociação médias, $\bar{D}(M-L)$, podem ser relacionados pelo seguinte ciclo termodinâmico:



Ciclo 4.1

donde se conclui que:

$$E(M-L) =$$

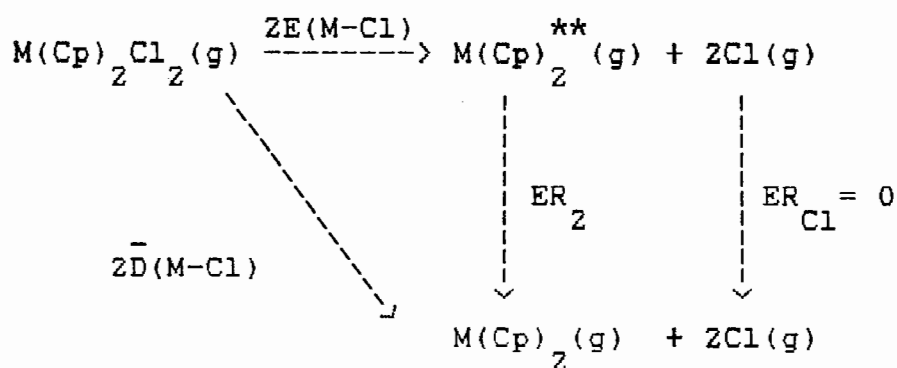
$$\Delta H_{f m}^{\circ} [L, g] + \frac{1}{n} \Delta H_{f m}^{\circ} [M(Cp)_2, g] - \frac{1}{n} \Delta H_{f m}^{\circ} [M(Cp)_2 L, g] - \frac{ER_1}{n} - ER_L \quad (4.1)$$

$$\bar{D}(M-L) =$$

$$\Delta H_{f m}^{\circ} [L, g] + \frac{1}{n} \Delta H_{f m}^{\circ} [M(Cp)_2, g] - \frac{1}{n} \Delta H_{f m}^{\circ} [M(Cp)_2 L, g] \quad (4.2)$$

Os asteriscos indicam fragmentos não reorganizados, ou seja, fragmentos que conservam as estruturas que possuíam no complexo inicial. ER_1 e ER_L são as energias associadas à relaxação desses fragmentos para os respectivos estados fundamentais. Como se verá adiante, estas energias de reorganização podem ser estimadas teoricamente recorrendo, por exemplo, ao método de Hückel alargado. Note-se porém, que os valores de ER variam muitas vezes com o método de cálculo utilizado e, como tal, em princípio só será lícito efectuar comparações entre resultados obtidos de forma idêntica (ver, por exemplo, os resultados do cálculo de ER_L para o azobenzeno pelos métodos MNDO e MINDO/3 no parágrafo 4.5)

A aplicação das equações (4.1) e (4.2) requer o conhecimento da entalpia de formação do fragmento $M(Cp)_2$, a qual nunca foi determinada experimentalmente para $M = Mo, W, Ti$ e é difícil de prever, com algum rigor, para a grande generalidade dos metais. Este problema pode no entanto ser contornado tomando como referência os complexos $M(Cp)_2Cl_2$, aos quais corresponde o ciclo termodinâmico seguinte (onde se admite que a energia de reorganização do átomo de cloro é nula):



Ciclo 4.2

A conjugação dos ciclos (4.1) e (4.2) conduz, por eliminação de $\Delta H_{f m}^{\circ}[\text{M}(\text{Cp})_2, \text{g}]$, às equações em que se basearam os cálculos de $\text{E}(\text{M}-\text{L})$ e $\bar{\text{D}}(\text{M}-\text{L})$ na presente tese [43]:

$$\begin{aligned}
 \text{E}(\text{M}-\text{L}) &= \text{E}(\text{M}-\text{Cl}) + \frac{n}{2} \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{L}^*, \text{g}] - \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{Cl}, \text{g}] \\
 &\quad - \{ \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{M}(\text{Cp})_2\text{L}_n, \text{g}] - \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{M}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2, \text{g}] \} / 2 \\
 &\quad + (\text{ER}_2 - \text{ER}_1) / 2 \qquad (4.3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \bar{\text{D}}(\text{M}-\text{L}) &= \text{E}(\text{M}-\text{Cl}) + \frac{n}{2} \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{L}, \text{g}] - \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{Cl}, \text{g}] \\
 &\quad - \{ \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{M}(\text{Cp})_2\text{L}_n, \text{g}] - \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{M}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2, \text{g}] \} / 2 \\
 &\quad + \text{ER}_2 / 2 \qquad (4.4)
 \end{aligned}$$

O formalismo utilizado na dedução das expressões anteriores permite substituir a estimativa de $\Delta H_{f m}^{\circ}[\text{M}(\text{Cp})_2, \text{g}]$ pela estimativa, mais conveniente, de $\text{E}(\text{M}-\text{Cl})$. As implicações dessa substituição são discutidas seguidamente.

O termo de entalpia de ligação $E(M-Cl)$ não contém a energia de reorganização do fragmento $M(Cp)_2$. Representa pois uma medida da energia "intrínseca" da ligação $M-Cl$ no complexo $M(Cp)_2Cl_2$. Deste modo, é de esperar que seja correlacionável com outros parâmetros estruturais como os comprimentos de ligação. A estimativa de $E(M-Cl)$ em complexos $M(Cp)_2Cl_2$ baseia-se precisamente nesta hipótese: escolhem-se compostos homolépticos MCl_m em que os comprimentos das ligações $M-Cl$ sejam semelhantes aos verificados nos complexos $M(Cp)_2Cl_2$ e identifica-se $\bar{D}(M-Cl) = E(M-Cl)$ em MCl_m com $E(M-Cl)$ em $M(Cp)_2Cl_2$. Quando $M = Ti$ a analogia é estabelecida para $m = 4$, uma vez que $r(Ti-Cl)$ em $TiCl_4$ (221 ± 3 pm) é aproximadamente igual a $r(Ti-Cl)$ em $Ti(Cp)_2Cl_2$ (224 ± 1 pm) [91]. No caso do molibdénio, a distância $r(Mo-Cl)$ em $Mo(Cp)_2Cl_2$ é igual a 247 pm. O composto homoléptico, $MoCl_m$, para o qual se conhecem distâncias $M-Cl$ mais próximas da anterior é o $MoCl_5$ com $r(Mo-Cl) = 227 \pm 2$ pm. Porém, este valor é consideravelmente menor que 247 pm. Tal facto, bem como a constatação de que numa série de compostos MCl_m $r(M-Cl)$ aumenta à medida que m aumenta, levou a admitir [91] que $E(Mo-Cl)$ em $Mo(Cp)_2Cl_2$ é igual a $\bar{D}(Mo-Cl)$ em $MoCl_6$, embora este último composto não esteja caracterizado estruturalmente. A mesma hipótese foi adoptada em relação ao complexo análogo de tungsténio, apesar de se desconhecem as

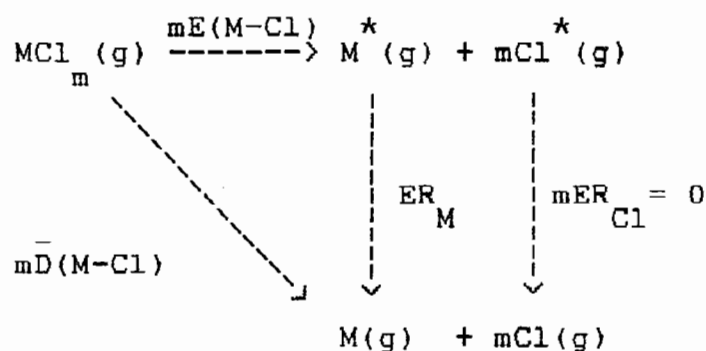
distâncias W-Cl em $W(Cp)_2Cl_2$ e em WCl_6 [91]. De acordo com os critérios que se acabam de enunciar, os valores de $E(M-Cl)$ propostos para os três metais atrás citados são respectivamente [91]:

$$E(Ti-Cl) = 430.5 \pm 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(Mo-Cl) = 303.8 \pm 7.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(W-Cl) = 347.3 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A igualdade entre $\bar{D}(M-Cl)$ e $E(M-Cl)$ no composto homoléptico MCl_m pressupõe que a energia de reorganização do metal livre, ER_M , é nula, como se pode concluir do ciclo seguinte:



Ciclo 4.3

Esta hipótese não é confirmada pelas estimativas de ER_M em metais de transição [16,21,26,136]. Por exemplo, Pilcher e

Skinner [136] estimaram para a relaxação do átomo de titânio desde o estado de valência no TiCl_4 até ao estado fundamental $ER_M = -400 \text{ kJ mol}^{-1}$. Recentemente, Ziegler et al. [26] propuseram $ER_M = -310$ e -326 kJ mol^{-1} para a relaxação do molibdénio e do tungsténio desde os seus estados de valência no $\text{Mo}(\text{CO})_6$ e no $\text{W}(\text{CO})_6$ até aos respectivos estados fundamentais. Em princípio, as energias de reorganização nos casos de MoCl_6 e WCl_6 devem ser idênticas a estas últimas.

As estimativas de ER_M dependem do método de cálculo utilizado e são difíceis de testar experimentalmente, dado que, quase sempre, o estado de valência do metal M^* é um estado não espectroscópico [26,136]. Na ausência de valores fiáveis (ou pelo menos obtidos por um modelo teórico idêntico) para as energias de relaxação dos vários metais de transição (em particular Ti, Mo e W) admitiu-se que $ER_M = 0$ ou seja $E(M-\text{Cl}) = \bar{D}(M-\text{Cl})$ em MCl_m .

Os valores de ER_M podem ser importantes, caso se pretenda estabelecer uma série de entalpias de ligação baseada nas equações (4.3) e (4.4) referente a um ligando fixo com vários metais. Pelo contrário, a aproximação $ER_M = 0$ é irrelevante se o objectivo for o estudo relativo das entalpias de ligação de um metal com diferentes ligandos pois, nestas circunstâncias, o termo $E(M-\text{Cl})$ é constante em (4.3) e (4.4).

Um outro aspecto fundamental para a aplicação do modelo que tem vindo a ser descrito é o cálculo das energias de reorganização dos fragmentos $M(Cp)_2$ nos Ciclos 4.1 e 4.2. ER_1 e ER_2 podem ser estimadas recorrendo a gráficos em que a energia total do fragmento $M(Cp)_2$ é representada em função do ângulo $Cp-M-Cp$ (θ). As curvas obtidas para o titânio, molibdénio e tungsténio, usando o método de Hückel alargado, encontram-se na Figura 4.1 [137]. A geometria mais estável é atingida quando $\theta = 140^\circ$ e 180° , respectivamente em metais com dois e quatro electrões d no fragmento $M(Cp)_2$. Como θ é geralmente próximo de 130° nos complexos $M(Cp)_2 L_n$ (ver Tabelas 4.2 e 4.3) conclui-se que as energias de reorganização serão mais importantes para o Mo e o W do que para o Ti. Por exemplo, no caso dos dicloretos, $M(Cp)_2 Cl_2$, $ER_2 = -103, -82$ e -11 kJ mol^{-1} , respectivamente para $M = Mo, W$ e Ti . O facto de θ ser bastante semelhante na maioria dos complexos $M(Cp)_2 L_n$ é relevante no cálculo de $E(M-L)$ pela equação (4.3) dado que, nessas condições, o termo $(ER_2 - ER_1)/2$ é muitas vezes pequeno. A variação da energia do fragmento $M(Cp)_2$ com a distância $M-Cp$ não é considerada, uma vez que o método de Hückel alargado é pouco adequado para estudos envolvendo variações de distâncias internucleares [153]. No entanto, esta aproximação deve ser aceitável pois, de acordo

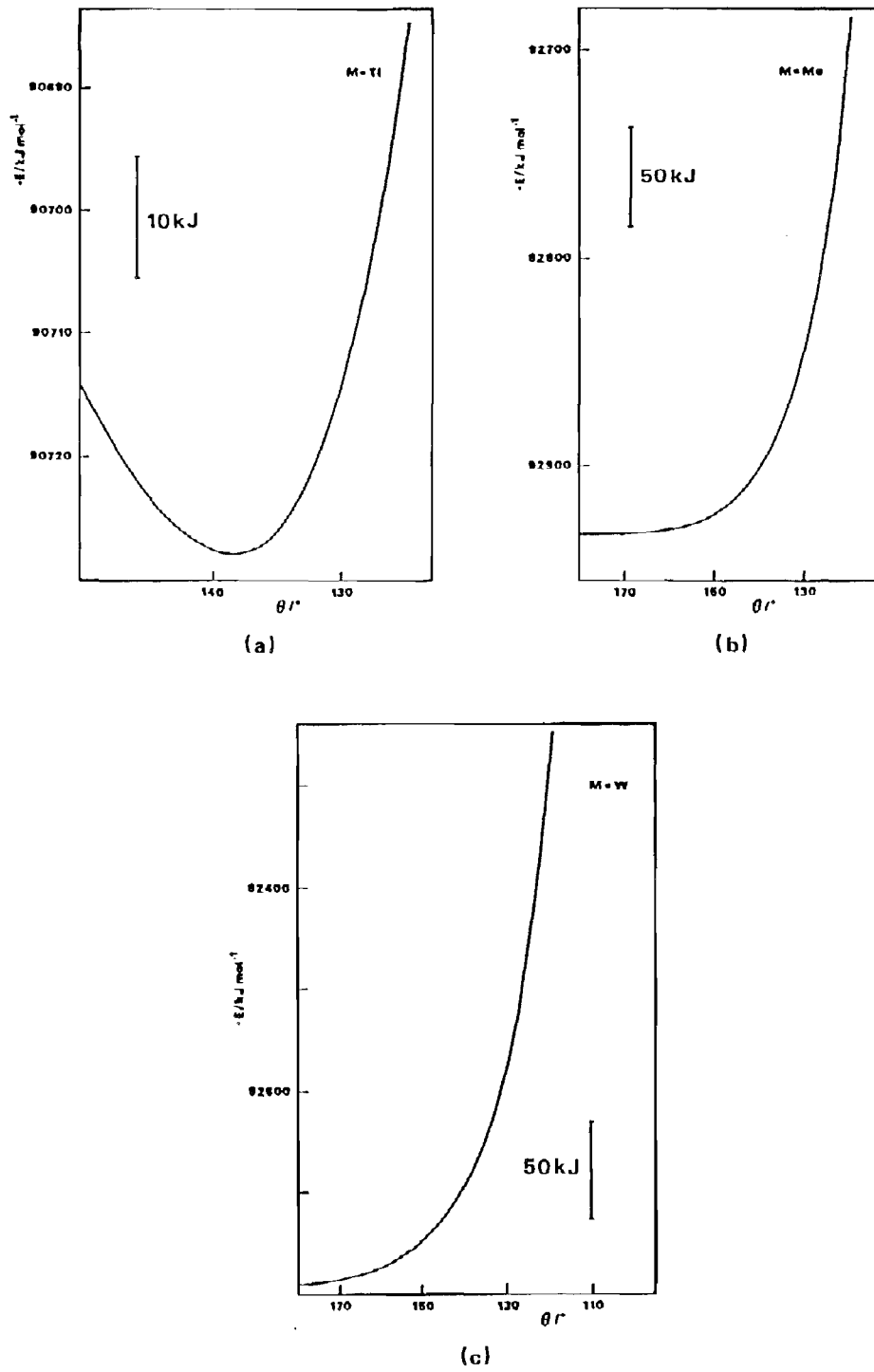


Figura 4.1-Energia total do fragmento $M(Cp)_2$ em função do ângulo Cp-M-Cp (θ); (a) titânio; (b) molibdênio; (c) tungstênio [137]

Tabela 4.2 - Dados estruturais para alguns complexos $Ti(Cp)_2 L_n$
 (comprimentos de ligação em pm e ângulos em graus;
 o ângulo Cp-Ti-Cp refere-se aos centroides dos
 anéis Cp) [138-139]

| Complexo | Cp-Ti-Cp | r(Ti-Cp) | L-Ti-L | r(Ti-L) |
|-------------------------|----------|----------|--------|---------|
| $Ti(Cp)_2 Cl_2$ | 130.9 | 205.8 | 94.4 | 236.4 |
| $Ti(CpMe)_2 Cl_2^a$ | 130.2 | 206.7 | 93.2 | 236.1 |
| $Ti(CpBu)_2 Cl_2^a$ | 131.5 | 209.3 | 92.5 | 237.0 |
| $Ti(Cp)_2(CO)_2$ | 138.6 | 202.5 | 87.9 | 203.0 |
| $Ti(Cp)_2(\eta^2-Cp)$ | 133.2 | 204.9 | - | 246.5 |
| $Ti(Cp)_2(\eta^1-Cp)_2$ | 129.9 | 207.8 | 86.3 | 233.2 |
| $Ti(Cp)_2(C_4Ph_4)$ | 134.8 | 206 | 80.3 | 215.7 |
| $Ti(Cp)_2(Me_2Ph)$ | 140.9 | 203.0 | - | 217.8 |
| $Ti(Cp)_2(C_3H_5)$ | 131.9 | 206 | - | - |
| $Ti(Cp)_2(SPh)_2$ | 132.4 | 206.9 | 99.3 | 241.0 |
| $Ti(Cp)_2(SC_2H_5)_2$ | 131.8 | 208.6 | 93.8 | 239.3 |
| $Ti(Cp)_2(C_6H_5COO)$ | 136.0 | 203.7 | - | 214.3 |
| $Ti(Cp)_2(C_6H_5COO)_2$ | 131.7 | 206.1 | 91.4 | 192.6 |
| $Ti(Cp)_2(PF_3)_2$ | 138.0 | 201.6 | 87.3 | 234.4 |
| $Ti(Cp)_2(PMe_3)_2$ | 133.2 | 206.0 | 92.9 | 252.6 |
| $Ti(Cp)_2(NCS)_2$ | 133.7 | 204.4 | 93.9 | 202.1 |
| $Ti(Cp)_2(NCO)_2$ | 132.8 | 205.6 | 94.7 | 201.3 |
| $Ti(Cp)_2(NC_4H_4)_2$ | 128.5 | - | 90.4 | 208.5 |
| $Ti(Cp)_2(NC_6H_5)_2$ | 133.0 | 207.8 | 39.8 | 196.8 |
| $Ti(Cp)_2(N_3)_2$ | 132.2 | 204 | 94.1 | 203 |
| $Ti(Cp)_2(OEt)Cl$ | 130.5 | 208.7 | 93.1 | 185.5 |

^aCpMe = $C_5H_4-CH_3$; CpBu = $C_5H_4-n-C_4H_9$

Tabela 4.3 - Dados estruturais para alguns complexos $M(Cp)_2L_n$ de molibdénio e tungsténio (comprimentos de ligação em pm e ângulos em graus; o ângulo Cp-M-Cp refere-se aos centroides dos anéis Cp)

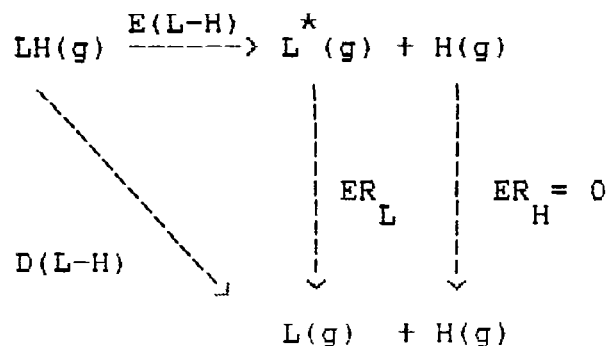
| Complexo | Cp-M-Cp | r(M-Cp) | L-M-L | r(M-L) | Ref ¹ |
|----------------------------------|---------|---------|-------|---|------------------|
| $Mo(Cp)_2Cl_2$ | 130.5 | 198 | 82 | 247 | 119 |
| $Mo(Cp)_2Br_2$ | 131.1 | 199 | 82.3 | 263.6 | 140 |
| $Mo(Cp)_2H_2$ | 145.8 | 194.4 | 75.5 | 168.5 | 141 |
| $Mo(Cp)_2D_2$ | 148.2 | 196 | 83.2 | 196 | 119 |
| $Mo(Cp)_2Cl(C_2H_5)$ | 133.9 | 198 | 78.9 | 250(Cl) 228(C ₂ H ₅) | 119 |
| $Mo(Cp)_2NO(CH_3)$ | 136 | 214 | - | 175(NO) 220(CH ₃) | 142 |
| $Mo(Cp)_2NO(\eta^1-Cp)$ | 137.6 | 215 | 84.2 | 175(NO) 229(Cp) | 143 |
| $Mo(Cp)_2(C_4H_9)_2$ | 135.2 | 197.5 | 76.7 | 227.0 | 144 |
| $Mo(Cp)_2(C_4H_8)$ | 139 | 197.7 | - | 226.9 | 145 |
| $Mo(Cp)_2(C_2Ph)_2$ | 140.3 | 194.1 | - | 214.4 | 146 |
| $Mo(Cp)_2(S-t-C_4H_9)_2$ | 130.4 | 201 | 71.1 | 249.6 | 147 |
| $Mo(Cp)_2(SO_4)$ | 134.1 | 196.4 | 66.1 | 211.3 | 148 |
| $Mo(Cp)_2(S_2C_6H_3CH_3)$ | 132.5 | 199.6 | 82.4 | 243.3 | 149 |
| $W(Cp)_2(S_2C_6H_4)$ | 137 | 200.4 | 82.3 | 242.1 | 150 |
| $W(Cp)_2S_4$ | 133.3 | 201 | 89.1 | 241.9 | 151 |
| $W(Cp)_2(CH_2C_6H_3Me_2^{-3,5})$ | - | - | 75.4 | 228.4 | 152 |

com os dados das Tabelas 4.2 e 4.3 as distâncias M-Cp são geralmente constantes para um dado metal.

O modo de cálculo do termo $\Delta H_{f m}^{\circ} [L^*, g]$ que intervém na expressão (4.3), depende por vezes do tipo de ligando L incluído no complexo $M(Cp)_{2 n} L$. No caso de ligandos neutros como o azobenzeno ou o difenilacetileno, que serão tratados adiante, recorre-se sempre à igualdade:

$$\Delta H_{f m}^{\circ} [L^*, g] = \Delta H_{f m}^{\circ} [L, g] - ER_L \quad (4.5)$$

A estimativa de ER_L pode ser efectuada teoricamente por métodos como o MINDO/3, MNDO ou o método de Hückel alargado, bastando para isso conhecer a estrutura do ligando, L, livre e no complexo $M(Cp)_{2 n} L$. Quando se estudam ligandos aniónicos, a falta de informação estrutural sobre o ligando, L, livre dificulta ou impossibilita quase sempre o cálculo teórico de ER_L . Nesta situação é habitual adoptar o seguinte critério [43,154]: admite-se em primeiro lugar que a geometria da espécie L^* é a mesma no complexo $M(Cp)_{2 n} L$ e na molécula LH (hipótese que é susceptível de ser testada se as estruturas de $M(Cp)_{2 n} L$ e LH forem conhecidas) e, conseqüentemente, $\Delta H_{f m}^{\circ} [L^*, g]$ pode ser calculada com base no ciclo seguinte:



Ciclo 4.4

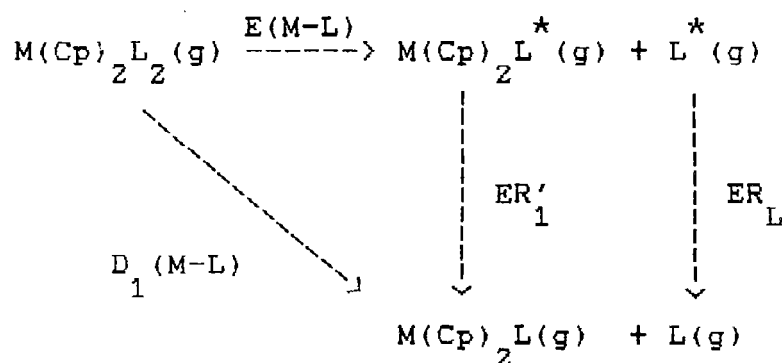
donde se deduz que:

$$\begin{aligned}
 \Delta_{f m}^{\circ}[\text{L}^*, \text{g}] &= E(\text{L-H}) + \Delta_{f m}^{\circ}[\text{LH}, \text{g}] - \Delta_{f m}^{\circ}[\text{H}, \text{g}] = \\
 &= D(\text{L-H}) - \text{ER}_L + \Delta_{f m}^{\circ}[\text{LH}, \text{g}] - \Delta_{f m}^{\circ}[\text{H}, \text{g}] \quad (4.6)
 \end{aligned}$$

A segunda aproximação consiste em identificar $E(\text{L-H})$ na equação (4.6) com o termo de Laidler respectivo [16]. Um cálculo simples, envolvendo por exemplo o radical metilo, demonstra que o uso dos termos de Laidler na equação (4.6) conduz a resultados sem significado físico: ER_L dado pela diferença entre $D(\text{CH}_3\text{-H})$ ($439.4 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20]) e $E(\text{C-H})$ ($=\bar{D}(\text{C-H}) = 415.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20]) é positiva, implicando que a configuração C_{3v} do radical CH_3 seja mais estável que a configuração D_{3h} . Apesar desta falta de significado físico o critério adoptado tem a vantagem de conduzir a valores de $E(\text{M-L})$ consistentes com o método de Laidler, susceptíveis portanto de serem utilizados

na previsão de $\Delta H_{f m}^{\circ} [M(Cp)_2 L_n, g]$. Para além disso, conforme se verá seguidamente, as entalpias de dissociação parciais em complexos $M(Cp)_2 L_n$ não dependem do valor atribuído a $E(L-H)$.

A estimativa de $D_1(M-L)$ e $D_2(M-L)$ em complexos $M(Cp)_2 L_n$ baseia-se no seguinte ciclo termodinâmico [43,155]:



Ciclo 4.5

de onde resulta:

$$D_1(M-L) = E(M-L) + ER'_1 + ER_L \quad (4.7)$$

Como $E(M-L)$ é calculado pela equação (4.3) e inclui $\Delta H_{f m}^{\circ} [L^*, g]$ obtido pela equação (4.6), $D_1(M-L)$ torna-se independente de $E(L-H)$. Por outras palavras, o termo ER_L é cancelado quando se usa a equação (4.7). A energia de reorganização ER'_1 pode ser estimada pelo método de Hückel alargado [155].

A segunda entalpia de dissociação $D_2(M-L)$ é dada por:

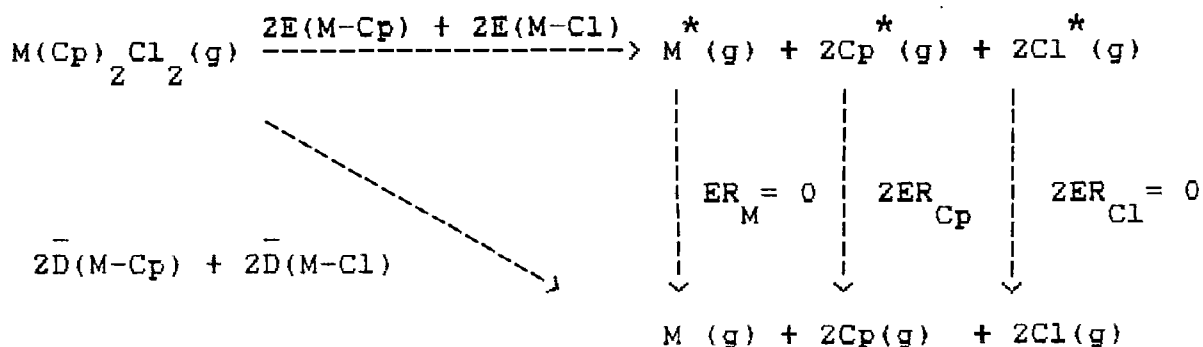
$$D_2(M-L) = \bar{D}(M-L) - D_1(M-L) \quad (4.8)$$

Note-se que a diferença $D_1(M-L) - D_2(M-L)$ reflecte o balanço entre energias de reorganização indicado pela equação (4.9).

$$D_1(M-L) - D_2(M-L) = ZER'_1 - ER_1 \quad (4.9)$$

4.3 - Entalpias de ligação no complexo $W(Cp)_2Cl_2$. Energética das ligações metal-Cp e metal-halogénio em complexos do tipo bis-ciclopentadienilo

Conforme se referiu no Capítulo 3 e no parágrafo anterior o complexo $W(Cp)_2Cl_2$ e os restantes análogos dicloreto, $M(Cp)_2Cl_2$, estudados por calorimetria de combustão, desempenham o papel de compostos de referência, tanto na determinação das entalpias de formação de complexos $M(Cp)_2L_n$ por calorimetria de solução-reacção, como na estimativa das entalpias de ligação M-L. Dado que $\Delta H_{f m}^{\circ}[M(Cp)_2L_n, cr]$ depende de $\Delta H_{f m}^{\circ}[M(Cp)_2Cl_2, cr]$ este último termo é cancelado nas equações (4.3) e (4.4) e, como consequência, uma revisão das entalpias de formação dos dicloreto não afecta $E(M-L)$ ou $\bar{D}(M-L)$. O mesmo não acontece com as entalpias de ligação M-Cp, as quais podem ser estimadas conjugando o Ciclo 4.2 e o ciclo seguinte:



Ciclo 4.6

Obtém-se assim:

$$\begin{aligned}
 \text{E}(\text{M}-\text{Cp}) &= \Delta_{\text{f m}}^{\circ} \text{H}[\text{M}, \text{g}]/2 + \Delta_{\text{f m}}^{\circ} \text{H}[\text{Cp}, \text{g}] + \Delta_{\text{f m}}^{\circ} \text{H}[\text{Cl}, \text{g}] \\
 &\quad - \Delta_{\text{f m}}^{\circ} \text{H}[\text{M}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2, \text{g}]/2 - \text{E}(\text{M}-\text{Cl}) - \text{ER}_{\text{Cp}} \quad (4.10)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \bar{\text{D}}(\text{M}-\text{Cp}) &= \Delta_{\text{f m}}^{\circ} \text{H}[\text{M}, \text{g}]/2 + \Delta_{\text{f m}}^{\circ} \text{H}[\text{Cp}, \text{g}] + \Delta_{\text{f m}}^{\circ} \text{H}[\text{Cl}, \text{g}] \\
 &\quad - \Delta_{\text{f m}}^{\circ} \text{H}[\text{M}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2, \text{g}]/2 - \text{E}(\text{M}-\text{Cl}) - \text{ER}_2/2 \quad (4.11)
 \end{aligned}$$

Uma vez que nas equações anteriores o termo $\text{E}(\text{M}-\text{Cl})$, transferido de MCl_m , é constante, um aumento de $\Delta_{\text{f m}}^{\circ} \text{H}[\text{M}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2, \text{cr}]$ provoca uma diminuição de $\text{E}(\text{M}-\text{Cp})$ e $\bar{\text{D}}(\text{M}-\text{Cp})$.

As entalpias de ligação M-Cp e M-Cl no complexo $\text{W}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$, estudado na presente tese, encontram-se na Tabela 4.4. Esta inclui ainda dados para outros halogenetos X (X= Cl, Br, I) calculados a partir das respectivas entalpias de formação publicadas na literatura (Tabela 4.5). Todas as energias de

Tabela 4.4 - Entalpias de ligação metal-Cp e metal-halogénico (kJ mol^{-1})

| Complexo | $E(\text{M-X})^a$ | $\bar{D}(\text{M-X})^a$ | $\bar{D}(\text{M-Cp})^a$ | ER_1 | ER_2 |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------------|--------------------------|--------|--------|
| $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ | 430.5 | 425 | 324 | | -11 |
| $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{I}_2$ | 298 | 293 | 324 | -11 | -11 |
| $\text{Zr}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ | 491.2 | 488 | 415 | | -6 |
| $\text{Hf}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ | 496.6 | 494 | 413 | | -6 |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ | 303.8 | 263 | 446 | | -82 |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{Br}_2$ | 242 | 201 | 446 | -82 | -82 |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{I}_2$ | 207 | 166 | 446 | -82 | -82 |
| $\text{W}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ | 347.3 | 296 | 532 | | -103 |
| $\text{W}(\text{Cp})_2\text{Br}_2$ | 298 | 247 | 532 | -103 | -103 |
| $\text{W}(\text{Cp})_2\text{I}_2$ | 268 | 217 | 532 | -103 | -103 |

^a Estes valores incluem ER_1 ou ER_2

Tabela 4.5 - Entalpias de formação de complexos halogenetos do tipo bis-ciclopentadienilo (kJ mol^{-1} ; valores estimados entre parêntesis)

| Complexo | $\Delta_f H_m^0(\text{cr})$ | $\Delta_{\text{sub}} H_m^0$ | $\Delta_f H_m^0(\text{g})$ | Ref. e obs. |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------|
| $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{F}_2$ | (-777.4 ± 13.3) | (120 ± 10) | (-657.4 ± 8.8) | ver texto |
| $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ | -383.2 ± 7.5 | 118.8 ± 2.1 | -264.4 ± 7.8 | [20] |
| $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{Br}_2$ | (-276.8 ± 13.3) | (120 ± 10) | (-156.8 ± 8.8) | ver texto |
| $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{I}_2$ | -148.4 ± 13.1 | (120 ± 10) | -28.4 ± 16.5 | [20] |
| $\text{Zr}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ | -530.1 ± 2.9 | 105.0 ± 2.1 | -433.1 ± 3.6 | [20] |
| $\text{Hf}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ | -536.0 ± 2.5 | 106.7 ± 2.1 | -429.3 ± 3.3 | [20] |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{F}_2$ | (-470.4 ± 15.7) | (100.4 ± 4.2) | (-370.0 ± 15.1) | ver texto |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ | -95.8 ± 2.5 | (100.4 ± 4.2) | 4.6 ± 4.9 | [20] |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{Br}_2$ | 9.7 ± 12.7 | (100.4 ± 4.2) | 110.1 ± 13.4 | [20] |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{I}_2$ | 69.8 ± 7.8 | (100.4 ± 4.2) | 170.2 ± 8.9 | [20] |
| $\text{W}(\text{Cp})_2\text{F}_2$ | (-468.6 ± 9.5) | (104.6 ± 4.2) | (-364.0 ± 8.5) | ver texto |
| $\text{W}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ | -62.8 ± 7.1 | (104.6 ± 4.2) [20] | 41.8 ± 8.2 | esta tese |
| $\text{W}(\text{Cp})_2\text{Br}_2$ | 16.4 ± 19.4^a | (104.6 ± 4.2) [20] | 121.0 ± 19.8 | [156] |
| $\text{W}(\text{Cp})_2\text{I}_2$ | 66.2 ± 10.1^a | (104.6 ± 4.2) [20] | 170.8 ± 10.9 | [126] |

^a Recalculados com base no valor de $\Delta_f H_m^0[\text{W}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2, \text{cr}]$ determinado na presente tese

reorganização ER_1 e ER_2 foram estimadas com base em curvas de variação da energia total de fragmento $M(Cp)_2$ em função do ângulo Cp-M-Cp (Figura 4.1 para Ti, Mo e W e [157] para Zr e Hf) obtidas pelo método de Hückel alargado. No caso do $W(Cp)_2Cl_2$, cuja estrutura é desconhecida, admitiu-se um ângulo Cp-W-Cp de 130° . São também desconhecidas as estruturas de todos os brometos e iodetos com excepção do $Mo(Cp)_2Br_2$. Para estes adoptou-se a aproximação $ER_1 = ER_2$, que parece aceitável atendendo aos valores dos ângulos Cp-M-Cp indicados nas Tabelas 4.2 e 4.3. As energias de dissociação médias $\bar{D}(M-Cp)$ nos dicloretos são baseadas na equação (4.11). O desconhecimento de ER_{Cp} impediu a determinação de $E(M-Cp)$ pela equação (4.10). Os valores de $E(M-X)$ e $\bar{D}(M-X)$ para os brometos e iodetos foram calculados respectivamente pelas equações (4.3) e (4.4). As entalpias de dissociação médias $\bar{D}(M-Cp)$ nestes complexos referidas aos dicloretos podem ser estimadas através de:

$$\begin{aligned} \bar{D}(M-Cp) = & \Delta H_{f,m}^{\circ}[M,g]/2 + \Delta H_{f,m}^{\circ}[Cp,g] + \Delta H_{f,m}^{\circ}[Cl,g] \\ & - \Delta H_{f,m}^{\circ}[M(Cp)_2Cl_2,g]/2 - E(M-Cl) \\ & - (ER_2 - ER_1)/2 \end{aligned} \quad (4.12)$$

que se deduz substituindo $E(M-X)$ dado por (4.3) numa equação idêntica a (4.10) referida ao halogénio X. Como mostra a Tabela

4.4, $\bar{D}(M-Cp)$ é igual para todos os derivados de um dado metal. De acordo com a equação (4.12) este resultado é consequência da igualdade $ER_1 = ER_2$.

Para além da sequência habitual $\bar{D}(M-Cl) > \bar{D}(M-Br) > \bar{D}(M-I)$, nota-se também na Tabela 4.4, que $\bar{D}(M-Cp) < \bar{D}(M-Cl)$ para $M = Ti, Zr$ e Hf enquanto no caso de $M = Mo$ e W se verifica a relação inversa. Este último resultado está de acordo com a verificação experimental de que as ligações $M-Cp$ são bastante mais lábeis para complexos de Ti, Zr e Hf do que para complexos de Mo e W quando comparadas com as $M-Cl$ [43].

Os valores de $E(W-Br)$ e $E(Ti-I)$ que se encontram na Tabela 4.4 concordam excelentemente com $E(W-Br) = 294.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ no WBr_6 e $E(Ti-I) = 293.6$ no TiI_4 (ver Apêndice 5.4). Este facto sugere que é possível efectuar previsões aceitáveis das entalpias de formação dos fluoretos de Ti, Mo e W e do brometo de titânio, usando a equação (4.3) e os valores de $E(M-F)$ e $E(Ti-Br)$ calculados a partir de $\Delta H_{f,m}^{\circ}[MX_n, g]$. Os resultados destas estimativas foram incluídos na Tabela 4.5. é interessante confrontar as estimativas anteriores com as obtidas a partir da correlação entre $\Delta H_{f,m}^{\circ}[M(Cp)_2X_2, cr]$ e $\Delta H_{f,m}^{\circ}[HX, g]$ citada no Capítulo 1 [51]. Com base nos valores experimentais da Tabela 4.5 e nas entalpias de formação dos ácidos $HX(g)$ obtêm-se pelo método dos mínimos quadrados,

respectivamente para o titânio, molibdénio e tungsténio as seguintes relações lineares (Figura 4.2):

$$\Delta H_{f m}^{\circ}[\text{Ti}(\text{Cp})_2 \text{X}_2, \text{cr}] = 1.9786 \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{HX}, \text{g}] - 200.56 \quad (4.13)$$

(2 pontos)

$$\Delta H_{f m}^{\circ}[\text{Mo}(\text{Cp})_2 \text{X}_2, \text{cr}] = 1.3866 \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{HX}, \text{g}] + 41.86 \quad (4.14)$$

(coef. corr. = 0.982)

$$\Delta H_{f m}^{\circ}[\text{W}(\text{Cp})_2 \text{X}_2, \text{cr}] = 1.0811 \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{HX}, \text{g}] + 43.48 \quad (4.15)$$

(coef. corr. = 0.987)

Partindo das equações acima indicadas conclui-se que:

$$\Delta H_{f m}^{\circ}[\text{Ti}(\text{Cp})_2 \text{Br}_2, \text{cr}] = -272.5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{e} \quad \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{M}(\text{Cp})_2 \text{F}_2, \text{cr}] =$$

-741.3, -337.1 e -252.0 kJ mol⁻¹, respectivamente para M= Ti,

Mo e W. O valor previsto para a entalpia de formação do brometo de titânio é idêntico ao obtido com base na hipótese da transferabilidade dos termos de entalpia de ligação; a concordância entre as entalpias de formação do $\text{Ti}(\text{Cp})_2 \text{F}_2$ (cr) estimadas por ambos os métodos é razoável mas, nos casos do molibdénio e tungsténio as diferenças encontradas são consideráveis. Estas diferenças podem ser atribuídas a dois factores: em primeiro lugar, para estimar as entalpias de formação de $\text{M}(\text{Cp})_2 \text{F}_2$ (cr) com base nas equações (4.13) a (4.15), é necessário efectuar extrapolações muito "longas" (Figura 4.2)

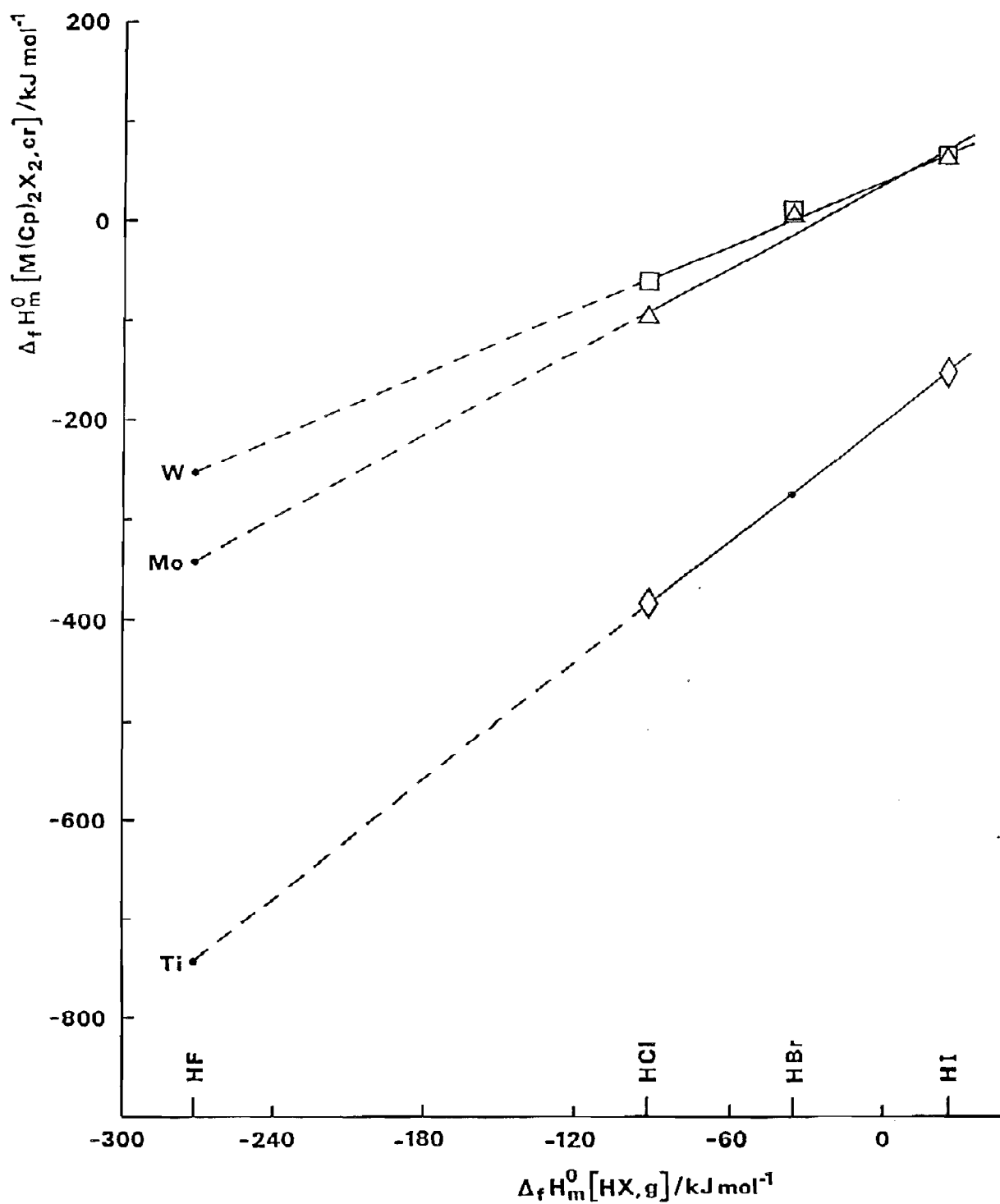


Figura 4.2 - $\Delta_f H_m^\circ [M(Cp)_2X_2, cr]$ em função de $\Delta_f H_m^\circ [HX, g]$

• valores estimados

de correlações não muito boas (Mo e W); por outro lado, nota-se que o afastamento entre os dois métodos de estimativa se acentua à medida que o declive das relações (4.13) a (4.15) se afasta de 2, sendo este o valor esperado para o declive dessas relações em condições ideais [51]. Atendendo aos comentários anteriores e ao facto de as entalpias de formação de MF_m serem conhecidas com bastante precisão, parece poder concluir-se que neste caso as correlações (4.13) a (4.15) são menos adequadas para prever $\Delta H_f^0 [M(Cp)_2 F_2, cr]$ do que o método baseado na hipótese da transferabilidade dos termos de entalpia de ligação.

Para terminar este parágrafo, refira-se que existem na literatura [155] previsões das entalpias de dissociação parciais nos complexos $Ti(Cp)_2 Cl_2$ e $Mo(Cp)_2 Cl_2$ obtidas recorrendo às equações (4.7) e (4.8) (Ciclo 4.5). Nestes estudos admitiu-se, como habitualmente, que $ER_{Cl} = 0$; ER'_1 foi calculado, optimizando a estrutura do fragmento $M(Cp)_2 Cl$ livre em função dos ângulos α e θ (Figura 4.3), pelo método de Hückel alargado, e comparando a respectiva energia total com a energia total do fragmento $M(Cp)_2 Cl^*$. Os resultados das estimativas efectuadas encontram-se resumidos na Tabela 4.6. As principais conclusões deste trabalho são: (1) nos complexos $Ti(Cp)_2 Cl_2$ e $Mo(Cp)_2 Cl_2$ (e provavelmente nos restantes halogenetos;

incluindo $M = \text{Zr, Hf e W}$) a segunda entalpia de dissociação é maior do que a primeira; (2) a diferença $D_2 - D_1$ é maior no caso do complexo de titânio do que no de molibdênio.

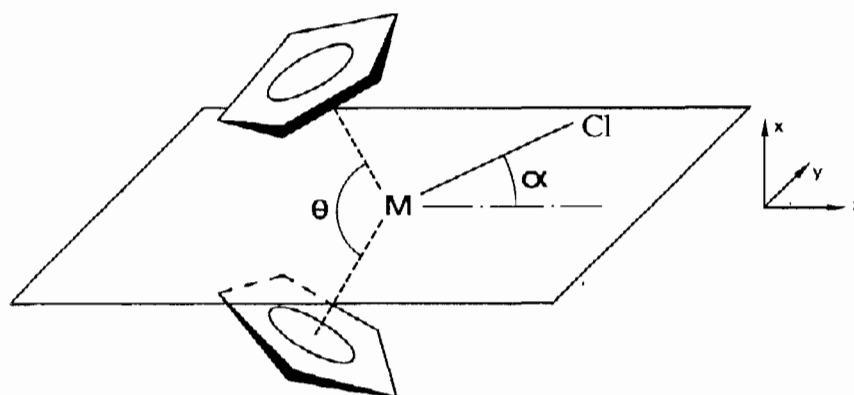


Figura 4.3 - Geometria do fragmento $M(\text{Cp})_2\text{Cl}$ [155]

Tabela 4.6 - Entalpias de dissociação parciais nos complexos $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ (kJ mol^{-1}) [155]

| | ER_L | ER_1 | ER'_1 | $D_1(\text{M-Cl})$ | $D_2(\text{M-Cl})$ |
|-------------------------------------|--------|--------|---------|--------------------|--------------------|
| $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ | 0 | -11 | -41 | 390 | 460 |
| $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ | 0 | -82 | -65 | 239 | 287 |

4.4 - Energética das ligações W-H e W-I no complexo $W(Cp)_2(H)I$

O modelo descrito em 4.2, ligeiramente modificado, permite discutir a transferabilidade dos termos de entalpia de ligação $E(W-H)$ e $E(W-I)$ entre o complexo misto $W(Cp)_2(H)I$ e os complexos $W(Cp)_2H$ e $W(Cp)_2I$.

Admitindo que $E(W-I)$ é igual em $W(Cp)_2(H)I$ e $W(Cp)_2I$ (268 kJ mol^{-1}) e, tomando como molécula de referência o diiodeto (para facilitar a exposição), conclui-se que $E(W-H)$ no iodohidreto é dado por:

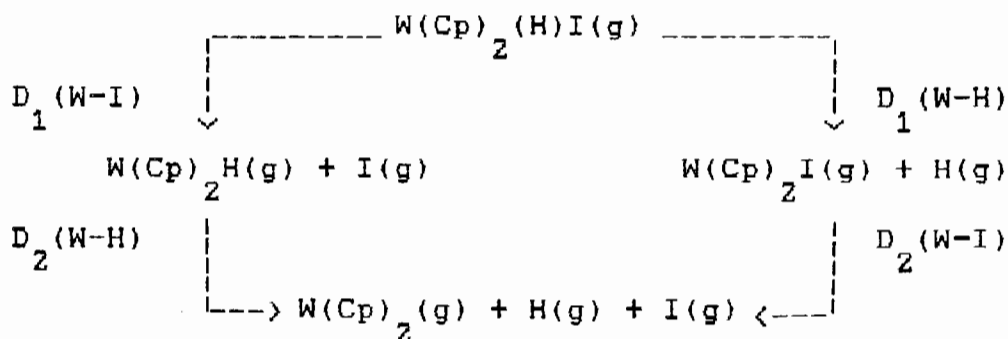
$$\begin{aligned}
 E(W-H) = & E(W-I) - \Delta H_{f,m}^{\circ}[I,g] + \Delta H_{f,m}^{\circ}[H,g] \\
 & - \Delta H_{f,m}^{\circ}[W(Cp)_2(H)I,g] - \Delta H_{f,m}^{\circ}[W(Cp)_2I,g] \\
 & + ER_2 - ER_1 \qquad (4.16)
 \end{aligned}$$

onde ER_1 e ER_2 são respectivamente as energias de reorganização do fragmento $W(Cp)_2$ nas moléculas $W(Cp)_2(H)I$ e $W(Cp)_2I$. Substituindo em (4.16) as variáveis pelos seus valores chega-se a:

$$E(W-H) = 273 + ER_2 - ER_1 \qquad (4.17)$$

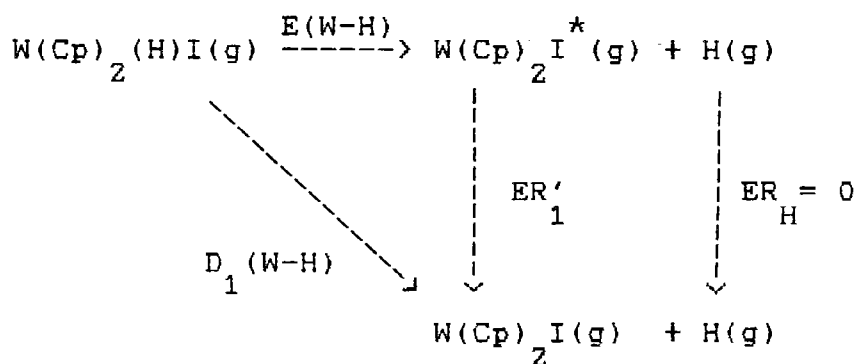
O termo $E(W-H)$ no $W(Cp)_2H_2$ calculado pela equação (4.3), com base nos valores do Apêndice 5.4 (incluindo $(ER_2 - ER_1)/2 = 33 \text{ kJ mol}^{-1}$), é igual a 278 kJ mol^{-1} . Conclui-se, assim, que a transferabilidade de $E(W-H)$ ou $E(W-I)$ (convém relembrar que a equação (4.17) foi deduzida transferindo $E(W-I)$ do diiodeto para o iodohidreto) entre $W(Cp)_2(H)I$ e $W(Cp)_2H_2$ ou $W(Cp)_2I_2$, será observada se, na equação (4.17) $ER_2 - ER_1 = 5 \text{ kJ mol}^{-1}$, ou seja, $ER_1 - ER_2$. Esta condição implica que o ângulo $Cp-W-Cp$ seja aproximadamente igual nos complexos $W(Cp)_2(H)I$ e $W(Cp)_2I_2$. Infelizmente, o desconhecimento da estrutura do iodohidreto não permite confirmar ou refutar a conclusão anterior.

Conforme mostra o Ciclo 4.7, no complexo $W(Cp)_2(H)I$ podem definir-se duas entalpias de dissociação parciais $W-H$ e duas outras $W-I$:

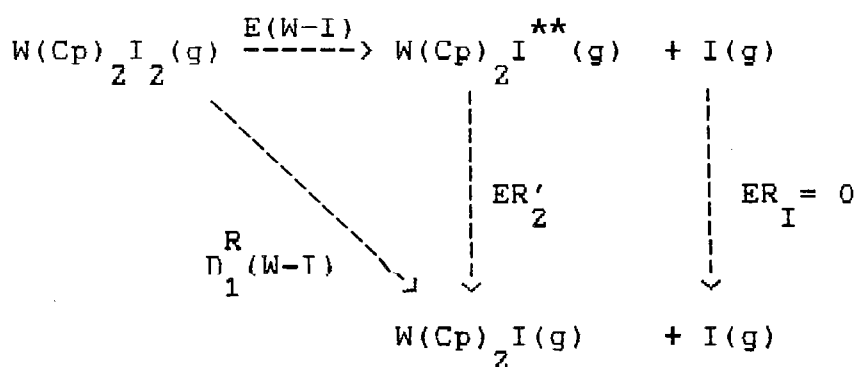


Ciclo 4.7

Para estimar $D_1(W-H)$ toma-se como referência o composto $W(Cp)_2 I$ e recorre-se aos dois ciclos seguintes:



Ciclo 4.8



Ciclo 4.9

onde D_1^R representa a primeira entalpia de dissociação no composto de referência. Eliminando $\Delta H_{f,m}^{\circ}[W(Cp)_2 I, g]$ no balanço entálpico aos ciclos anteriores conclui-se que:

$$\begin{aligned}
 D_1^R(W-H) = & E^R(W-I) - \Delta_{f,m}^{\circ} H [I,g] + \Delta_{f,m}^{\circ} H [H,g] + \\
 & + \Delta_{f,m}^{\circ} H [W(Cp)_2 I_2, g] - \Delta_{f,m}^{\circ} H [W(Cp)_2 (H)I, g] \\
 & + ER'_2 \quad (4.18)
 \end{aligned}$$

sendo $E^R(W-I) = 268 \text{ kJ mol}^{-1}$ o termo de entalpia de ligação W-I no diiodeto. Admitindo que $ER'_2 = -86 \text{ kJ mol}^{-1}$ [158] e substituindo na equação (4.18) as variáveis pelos seus valores obtém-se:

$$D_1^R(W-H) = 187 \text{ kJ mol}^{-1}$$

O cálculo de $D_1^R(W-I)$ no $W(Cp)_2(H)I$ é em tudo idêntico ao anterior. Basta apenas usar como referência o composto $W(Cp)_2 H_2$ e alterar os produtos da dissociação nos Ciclos 4.8 e 4.9. Eliminando $\Delta_{f,m}^{\circ} H [W(Cp)_2 I, g]$ chega-se a:

$$\begin{aligned}
 D_1^R(W-I) = & E^R(W-H) - \Delta_{f,m}^{\circ} H [H,g] + \Delta_{f,m}^{\circ} H [I,g] \\
 & + \Delta_{f,m}^{\circ} H [W(Cp)_2 H_2, g] - \Delta_{f,m}^{\circ} H [W(Cp)_2 (H)I, g] \\
 & + ER''_2 \quad (4.19)
 \end{aligned}$$

onde $E^R(W-H) = 278 \text{ kJ mol}^{-1}$ representa o termo de entalpia de ligação W-H no $W(Cp)_2 H_2$ e ER''_2 é a energia de reorganização do

fragmento $W(Cp)_2 H^*$ proveniente de $W(Cp)_2 H_2$. Admitindo que $ER'_2 = -32 \text{ kJ mol}^{-1}$ [159] obtém-se:

$$D_1(W-I) = 164 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para estimar $D_2(W-H)$ e $D_2(W-I)$ no complexo $W(Cp)_2(H)I$ (que devem ser iguais a $D_2(W-H)$ e $D_2(W-I)$ respectivamente no $W(Cp)_2 H_2$ e no $W(Cp)_2 I_2$) é necessário conhecer a entalpia de dissociação $D(W-H)+D(W-I)$ associada à quebra simultânea das ligações W-H e W-I. Esta pode ser calculada modificando ligeiramente a equação (4.4):

$$\begin{aligned} D(W-H)+D(W-I) = & ZE(W-Cl) - 2\Delta H_{f m}^{\circ}[Cl, g] + \Delta H_{f m}^{\circ}[H, g] + \Delta H_{f m}^{\circ}[I, g] \\ & - \Delta H_{f m}^{\circ}[W(Cp)_2(H)I, g] + \Delta H_{f m}^{\circ}[W(Cp)_2 Cl_2, g] \\ & + ER_2 \end{aligned} \quad (4.20)$$

onde $ER_2 = -103 \text{ kJ mol}^{-1}$ representa, como habitualmente, a energia de reorganização do fragmento $W(Cp)_2^*$ no $W(Cp)_2 Cl_2$ (Ciclo 4.2). Conclui-se assim que:

$$D(W-H)+D(W-I) = 438 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Finalmente:

$$D_2(W-H) = D(W-H) + D(W-I) - D_1(W-I) = 274 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$D_2(W-I) = D(W-H) + D(W-I) - D_1(W-H) = 251 \text{ kJ mol}^{-1}$$

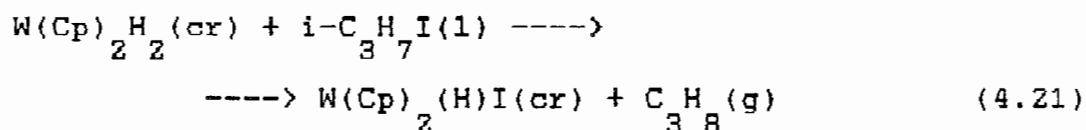
Note-se, que o método usado no cálculo das entalpias de dissociação parciais do $W(Cp)_2(H)I$, permite eliminar a necessidade de conhecer a estrutura deste complexo. Na Tabela 4.7 comparam-se as entalpias de dissociação parciais $D_i(W-H)$ e $D_i(W-I)$ no iodohidreto, com as estimadas para o dihidreto e para o diiodeto usando as equações (4.7) e (4.8) [160]. Estes resultados indicam, que $D_1(W-H)$ e $D_1(W-I)$ no complexo misto são inferiores às entalpias de dissociação correspondentes nos complexos $W(Cp)_2H_2$ e $W(Cp)_2I_2$. A diferença encontrada, é maior para a ligação W-H (57 kJ mol^{-1}) do que para a ligação W-I (19 kJ mol^{-1}). A primeira destas conclusões está de acordo com o facto de os complexos $W(Cp)_2H_2$ e $W(Cp)_2I_2$ se formarem preferencialmente nas reacções de síntese do $W(Cp)_2(H)I$, se o tempo de reacção não for cuidadosamente controlado [58,59,161].

A preparação do $W(Cp)_2(H)I$ faz-se normalmente por reacção de $W(Cp)_2H_2$ com iodeto de isopropilo [161], ou de $W(Cp)_2I_2$ com $NaBH_4$ [58,59]. No primeiro caso, a reacção correspondente, escrita no estado padrão, é a seguinte:

Tabela 4.7 - Entalpias de dissociação parciais W-H
e W-I nos complexos $W(Cp)_2(H)I$, $W(Cp)_2H_2$
e $W(Cp)_2I_2$ ($kJ\ mol^{-1}$)

| | $W(Cp)_2H_2$ | $W(Cp)_2(H)I^a$ | $W(Cp)_2I_2$ |
|----------------|--------------|-----------------|--------------|
| $D_1(W-H)$ | 244 | 187 | |
| $D_2(W-H)$ | 274 | 274 | |
| $D_1(W-I)$ | | 164 | 183 |
| $D_2(W-I)$ | | 251 | 251 |
| $\bar{D}(W-H)$ | 259 | | |
| $\bar{D}(W-I)$ | | | 217 |

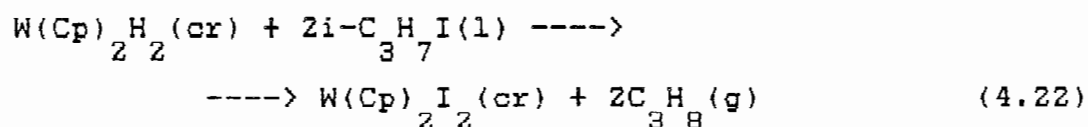
^a Ver ciclo 4.7



obtendo-se:

$$\Delta H_r(4.21) = -75 \pm 14 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A produção de $\text{W(Cp)}_2\text{I}_2$ na mesma reacção corresponde a:

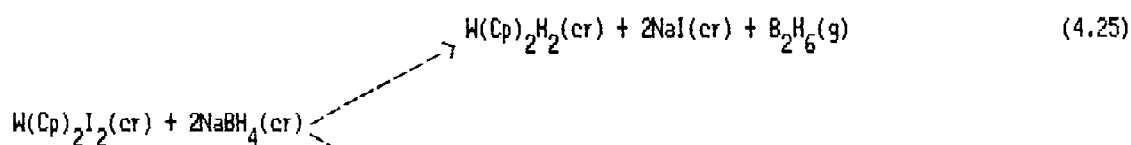
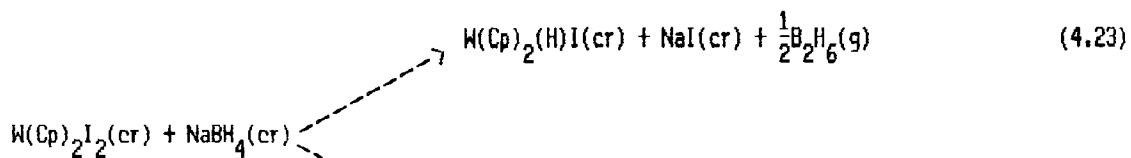


sendo:

$$\Delta H_r(4.22) = -215 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Conclui-se assim, que a formação de diiodeto é favorável entalpicamente na reacção do dihidreto com iodeto de isopropilo. Por seu lado, o efeito entrópico deve também favorecer a reacção (4.22), uma vez que, nesta última, o número de moles de gás libertados é superior ao da reacção (4.21).

O estado final da síntese com borohidreto de sódio é desconhecido e difícil de prever, o que impede uma análise termodinâmica fiável da reacção correspondente. No entanto, é tentador imaginar processos como:

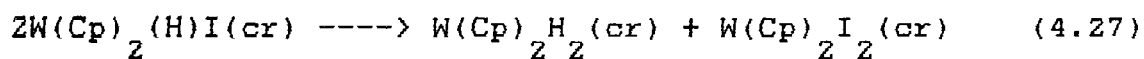


tais que:

$$\begin{aligned} \Delta H_r(4.23) &= 30 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_r(4.24) &= 118 \pm 44 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_r(4.25) &= -6 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_r(4.26) &= 65 \pm 44 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Também nestes casos a formação de $\text{W(Cp)}_2(\text{H})\text{I}$ é desfavorecida pela competição com $\text{W(Cp)}_2\text{H}_2$.

Finalmente, uma outra reacção interessante é a decomposição do $\text{W(Cp)}_2(\text{H})\text{I}$ segundo:



que é consideravelmente exotérmica (o efeito entálpico é comparável ao da reacção (4.21)):

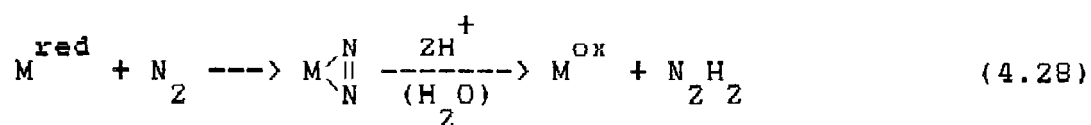
$$\Delta H_r(4.27) = -65 \pm 17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A análise termodinâmica das reacções anteriores sugere algumas das razões que tornam necessário um controlo cinético das sínteses do $W(Cp)_2(H)I$. Embora no laboratório estas reacções sejam efectuadas em solução (o solvente é tetrahydrofurano na síntese com $NaBH_4$ e tolueno na síntese com iodeto de isopropilo), não é de esperar que as conclusões acima indicadas sejam modificadas pelo facto de se considerarem as entalpias de dissolução de reagentes e produtos dado que, na maior parte dos casos, estas devem cancelar-se aproximadamente.

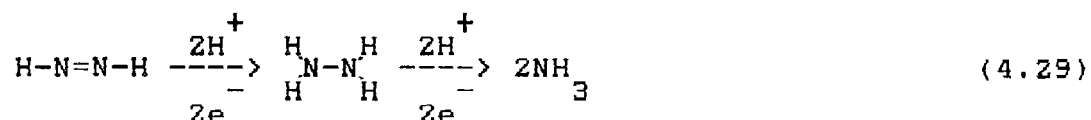
4.5 - Energética das ligações titânio-azobenzeno e molibdénio-azobenzeno em complexos do tipo bis-ciclopentadienilo

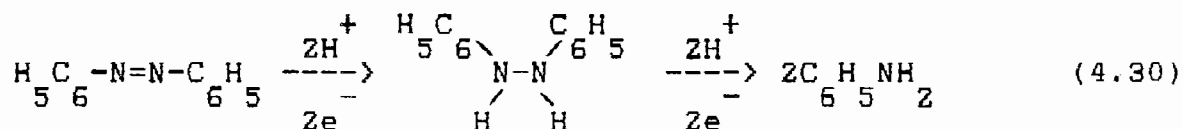
Grande parte do interesse na energética de espécies organometálicas contendo ligações M-N está relacionado com o estudo dos processos de fixação de azoto [4,162-164].

Infelizmente o número de dados relevantes para este campo é ainda bastante escasso [15,29,43,165,166], o que impede uma análise termodinâmica minimamente precisa e completa dos mecanismos propostos para a redução de N_2 a NH_3 ou a compostos orgânicos azotados [4,162,164]. Os estudos termoquímicos de complexos organometálicos contendo ligações M-N têm sido restringidos ao modo de coordenação η^1 [15,29,43,165,166] e apenas num caso o ligando coordenado ao metal era o azoto molecular [29]. Até à data da realização do trabalho descrito neste parágrafo não existia qualquer informação sobre a energética da coordenação η^2 de compostos azo a metais de transição, apesar de um dos mecanismos postulados para a activação de N_2 envolver a produção de uma diimida (HN=NH) por hidrólise do azoto molecular coordenado η^2 a um centro metálico [164]:



O facto de o azobenzeno poder ser usado como modelo para a diimida [167,168],





e a conhecida actividade de alguns compostos de titânio e molibdénio do tipo bis-ciclopentadienilo na activação de N_2 [169], tornaram atractivo o estudo da energética das ligações M-N nos complexos $\text{M}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)$ (M= Mo, Ti) descritos neste parágrafo.

Os termos de entalpia de ligação $E(\text{M-N})$ relativos à formação de cis-azobenzeno livre foram calculados pela equação (4.31) que se deduz imediatamente das expressões (4.3) e (4.5):

$$\begin{aligned}
 E(\text{M-N}) = & E(\text{M-Cl}) + \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{cis-N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{g}]/2 - \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{Cl}, \text{g}] \\
 & - \{ \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{M}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5), \text{g}] - \Delta H_{f m}^{\circ}[\text{M}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2, \text{g}] \} / 2 \\
 & + (\text{ER}_2 - \text{ER}_1 - \text{ER}_L) / 2
 \end{aligned}
 \quad (4.31)$$

No cálculo de $E(\text{M-N})$ através de (4.31) consideram-se duas ligações M-N. Esta escolha permite tornar mais fácil a comparação dos termos de entalpia de ligação metal-azoto em complexos com ligandos bidentados (azobenzeno) e monodentados (N_3 e NC_8H_6 , ver Tabela 4.8).

A entalpia de dissociação metal-azobenzeno é dada por:

$$\begin{aligned}
 D[M-N_2(C_5H_5)_2] = & 2E(M-Cl) + \Delta H_{f,m}^{\circ} [cis-N_2(C_5H_5)_2, g] - 2\Delta H_{f,m}^{\circ} [Cl, g] \\
 & - \Delta H_{f,m}^{\circ} [M(Cp)_2(C_5H_5N=NC_5H_5), g] + \Delta H_{f,m}^{\circ} [M(Cp)_2Cl_2, g] \\
 & + ER_2 \qquad \qquad \qquad (4.32)
 \end{aligned}$$

Os valores de $E(M-N)$ e $D[M-N_2(C_5H_5)_2]$ obtidos encontram-se resumidos na Tabela 4.8, que inclui ainda as respectivas energias de reorganização, e dados para complexos com ligandos monodentados retirados da literatura [43,133].

Tanto os termos de entalpia de ligação como as entalpias de dissociação que figuram na Tabela 4.8 estão afectados pelas energias de reorganização ER_1 , ER_2 ou ER_L .

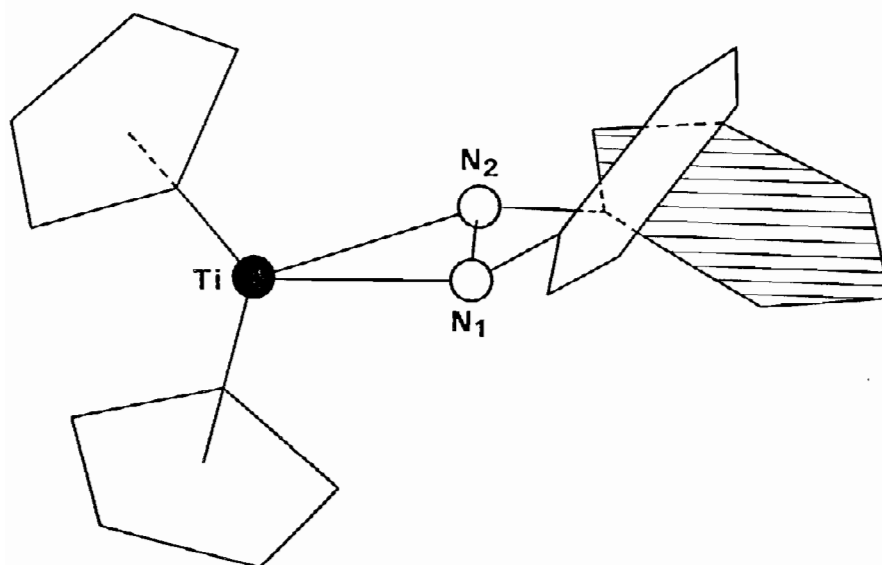
Tabela 4.8 - Entalpias de ligação metal-azoto em complexos do tipo bis-ciclopentadienilo (kJ mol^{-1})

| Complexo | $E(M-N)$ | $D(M-L)$ | ER_1 | ER_2 | ER_L |
|-----------------------------|----------|----------|--------|--------|--------|
| $Mo(Cp)_2(C_5H_5N=NC_5H_5)$ | 174 | 89 | -62 | -82 | -198 |
| $Ti(Cp)_2(C_5H_5N=NC_5H_5)$ | 276 | 349 | -5 | -11 | -198 |
| $Ti(Cp)_2(N_3)$ | 328 | | -8 | -11 | 56 |
| $Ti(Cp)_2(NC_8H_6)$ | 354 | | -22 | -11 | |

No caso do complexo de titânio com azobenzeno, $ER_1 = -5 \text{ kJ mol}^{-1}$ foi estimado com base na Figura 4.1.a e no valor do ângulo Cp-Ti-Cp (133° ; Tabela 4.2) correspondente. A energia de reorganização $ER_L = -198 \text{ kJ mol}^{-1}$ foi obtida [133] por cálculos MNDO, usando dados cristalográficos para o azobenzeno coordenado [128] e cis- livre [170]. Admitiu-se que a estrutura do azobenzeno no complexo de molibdênio era idêntica à observada no análogo de titânio. Comparando as Tabelas 4.2 e 4.3 estimou-se o ângulo Cp-Mo-Cp em 133° e a partir da Figura 4.1.b obteve-se $ER_1 = -62 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Conforme se disse anteriormente as entalpias de ligação indicadas na Tabela 4.8 referem-se ao cis-azobenzeno livre. Porém, como é óbvio, $E(M-N)$ não depende da conformação final escolhida para o ligando. O mesmo não se verifica para $D[M-N(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ que é independente de ER_L e no caso do trans-azobenzeno vem inferior em 41.6 kJ mol^{-1} , sendo este o valor de $\Delta_{\text{isom}} H(\text{cis} \rightarrow \text{trans})$ na fase gasosa.

O termo de entalpia de ligação $E(\text{Ti}-\text{N})$ no complexo $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)$ é consideravelmente inferior aos valores de $E(\text{Ti}-\text{N})$ obtidos para os ligandos monodentados. De acordo com dados de raios-X (Figura 4.4) o azobenzeno encontra-se coordenado ao metal de uma forma cis-distorcida. Esta estrutura reflecte o balanço entre a tendência do ligando para adoptar a



Ti-N₁ 196.6 pm

Ti-N₂ 197.2 pm

Ti-Cp 207.8 pm

N₁-N₂ 133.9 pm

N=N 125 pm no cis-
-azobenzeno

Cp-Ti-Cp 133.0°

Figura 4.4-Estrutura do $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)$ [128]

conformação trans, energeticamente mais favorável, e a influência da repulsão estereoquímica envolvendo os anéis fenilo e ciclopentadienilo. Embora os comprimentos de ligação Ti-N no complexo com azobenzeno (196.8 pm [128]) sejam inferiores aos comprimentos de ligação Ti-N no $Ti(Cp)_2(N_3)_2$ (203 pm [171]) e no $Ti(Cp)_2(NC_4H_4)_2$ (209 pm [172]), a geometria atrás referida não parece favorecer as ligações π e σ entre o Ti e o $N_2(C_6H_5)_2$. Por isso, apesar de ser possível atribuir um certo carácter de ligação dupla às ligações Ti-N no $Ti(Cp)_2(C_6H_5N=NC_6H_5)$ [60], as interações metal-ligando são fracas, conforme é sugerido pelos valores de $E(Ti-N)$ indicados na Tabela 4.8. A análise destes resultados, permite realçar o facto de que ligações "fortes" não são necessariamente ligações curtas, especialmente quando se comparam ligações de tipo diferente. É interessante notar, que cálculos de orbitais moleculares ab initio [60] prevêm para o sistema modelo $TiCl_2(CH_3N=NCH_3)$ $2E(Ti-N) - 280 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este resultado é cerca de duas vezes inferior ao valor $2E(Ti-N) - 552 \text{ kJ mol}^{-1}$ proposto na presente tese para o complexo $Ti(Cp)_2(C_6H_5N=NC_6H_5)$ (Tabela 4.8).

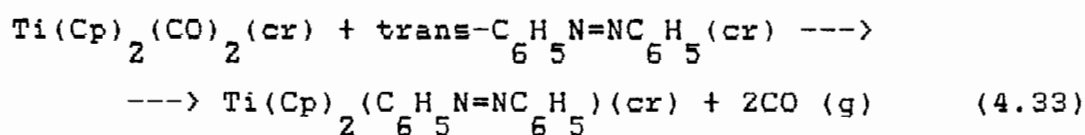
Os valores de $E(Ti-N)$ indicados na Tabela 4.8 para os complexos com os ligandos azida e indolato são comparáveis ao valor de $E(Ti-N) - 325 \text{ kJ mol}^{-1}$ [173] nos compostos homolépticos

$Ti(NR)_{24}$ ($R = CH_3, C_2H_5$). Este facto sugere que a transferabilidade dos termos de entalpia de ligação Ti-N parece uma hipótese aceitável desde que os ligandos envolvidos não apresentem diferenças apreciáveis nos respectivos modos de ligação: $E(Ti-N)$ situa-se na gama $320-350 \text{ kJ mol}^{-1}$ para ligandos azotados mas é consideravelmente inferior no caso do azobenzeno.

Não existem na literatura valores de entalpias de ligação Mo-N para complexos bis-ciclopentadienilo com ligandos monodentados. No entanto, é de esperar que as conclusões retiradas para os sistemas de titânio se mantenham válidas no caso do molibdénio, uma vez que a diferença $E(Ti-N_{az}) = 102 \text{ kJ mol}^{-1}$ se encontra dentro da gama normalmente observada para uma grande variedade de ligandos em complexos $M(Cp)_2L$ ($M = Ti, Mo$) isto é, $E(Ti-L) - E(Mo-L)$ é constante a $\pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ [43].

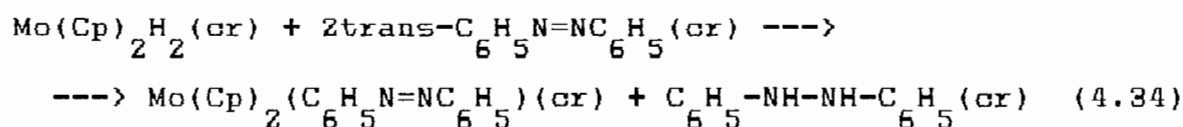
A termodinâmica das reacções de síntese dos complexos $M(Cp)_2(C_6H_5N=NC_6H_5)$ ($M = Ti, Mo$) pode ser discutida com base nos resultados calorimétricos obtidos na presente tese e em valores auxiliares incluídos no Apêndice 5.4.

O composto de titânio é preparado em heptano de acordo com a seguinte reacção, escrita no estado padrão:



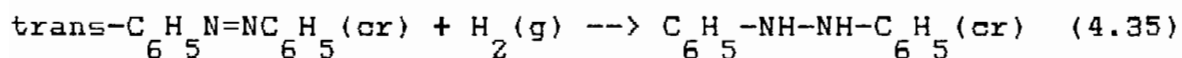
sendo $\Delta_r H(4.33) = 93 \pm 21 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este considerável efeito endotérmico deve ser no entanto compensado pela contribuição entrópica associada à libertação de 2 moles de CO gasoso. Admitindo que $T\Delta_r S(4.33) = 2TS^\circ(\text{CO,g}) = 118 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($S^\circ(\text{CO,g}) = 197.556 \pm 0.032 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [38]), obtém-se $\Delta_r G(4.33) = -25 \text{ kJ mol}^{-1}$. Quando a preparação é efectuada no laboratório apenas se encontram em solução os reagentes dado que o $\text{Ti(Cp)}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N=NC}_6\text{H}_5)$ vai precipitando ao longo da reacção. Estimando ambas as entalpias de dissolução dos reagentes em $15 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ conclui-se que nas condições laboratoriais a reacção (4.33) é mais favorável do que no estado padrão pois $\Delta_r H(4.33) = 63 \pm 22 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta_r G(4.33) = -55 \text{ kJ mol}^{-1}$.

A síntese do $\text{Mo(Cp)}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N=NC}_6\text{H}_5)$ faz-se em THF de acordo com a reacção seguinte, escrita no estado padrão:



sendo $\Delta_r H(4.34) = -67 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$. Conclui-se assim, que ao contrário da reacção (4.33) a reacção (4.34) é exotérmica.

É interessante notar que o processo,



é mais exotérmico que a reacção (4.34): $\Delta H(4.35) = -100 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$. O facto de a reacção (4.35) requerer condições drásticas de pressão e temperatura [167] enquanto a reacção (4.34) ocorre em solução à pressão atmosférica e a 65°C mostra a importância do sistema organometálico no abaixamento da barreira de activação de H_2 .

4.6 - Energética da ligação Mo-C em complexos do tipo bis- -ciclopentadienilo

A quebra e/ou a formação de ligações metal-carbono e metal-hidrogénio são parte integrante da maioria dos processos elementares que ocorrem em química organometálica dos elementos de transição. Por essa razão, ao longo dos últimos anos têm sido desenvolvidos esforços consideráveis na determinação de entalpias de ligação M-R (R= H, CH_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_6H_5 , etc.) em espécies organometálicas dos elementos de transição, com o objetivo de tornar possível a discussão de mecanismos reaccionais e a previsão de reactividades a partir da análise

termodinâmica dos referidos processos elementares [15,20,174].

Existem na literatura alguns estudos da influência do radical R na ligação M-R [15,20,174] em famílias de complexos neutros de metais de transição. Com exceção do caso em que R=CO, o efeito da variação do metal mantendo R constante só se encontra estudado com alguma generalidade em compostos do tipo bis-ciclopentadienilo [15,20,174]. Nestes porém, até à data da realização da presente tese, nunca tinha sido investigada, por exemplo, a energética da ligação metal-alceno ou a influência do crescimento de uma cadeia alquílica na entalpia de ligação metal-alquilo.

Conforme referido no parágrafo 1.2, os resultados sobre espécies neutras provêm essencialmente de estudos em fase condensada - estudos cinéticos ou de equilíbrio em solução e estudos calorimétricos. A análise destes resultados [15,20,174] permite concluir essencialmente que: (1) a ligação M-R torna-se mais forte para metais situados à esquerda na tabela periódica e à medida que se desce num dado grupo. (2) Normalmente a ligação M-R (R=alquilo) enfraquece com o alongamento da cadeia R. (3) A diferença $\bar{D}(M-C_6H_5) - \bar{D}(M-CH_3)$ é em geral da ordem de 30-40 kJ mol⁻¹. (4) A ligação M-H é consideravelmente mais forte que a ligação M-CH₃; as estimativas para a diferença

$\overline{D(M-H)} - \overline{D(M-CH_3)}$ variam em média entre cerca de 80 e 150 kJ mol⁻¹ [43,49,174-176], consoante o metal.

Por outro lado, estudos de espécies catiónicas em fase gasosa [20], bem como resultados de cálculos teóricos [177], mostram que em moléculas simples a entalpia de dissociação $D(M-CH_3^+)$ pode aproximar-se consideravelmente, ou mesmo ultrapassar $D(M-H)$. Por exemplo, no caso do par de moléculas $MnCH_3^+/MnH^+$, $D(Mn-CH_3^+) = 213 \pm 21$ kJ mol⁻¹ e $D(Mn-H^+) = 203 \pm 14$ kJ mol⁻¹ [20], enquanto $D[Mn(CO)_5-CH_3] = 153 \pm 5$ kJ mol⁻¹ e $D[Mn(CO)_5-H] = 213 \pm 10$ kJ mol⁻¹ [49]. A diferença de comportamento observada quando se comparam complexos neutros e espécies catiónicas simples, é atribuída [174,177] ao facto, de nestas últimas a insaturação e a ausência de impedimentos estereoquímicos possibilitarem a formação de ligações agósticas $H-C-H \cdots M$ que, aliadas a um aumento da transferência de carga entre o radical metilo e o ião metálico reforçam consideravelmente a ligação metal-metilo face à ligação metal-hidrogénio. Estes efeitos vão-se atenuando à medida que novos ligandos são adicionados à esfera de coordenação do metal como demonstra a comparação entre $D[Mn(CO)_5-CH_3^+] = 137 \pm 6$ kJ mol⁻¹ e $D[Mn(CO)_5-H^+] = 172 \pm 10$ kJ mol⁻¹ [20].

Após resumidas algumas das principais conclusões sobre a energética da ligação metal de transição-carbono, discutem-se,

seguidamente, os termos de entalpia de ligação e as energias de dissociação obtidos para a série de compostos contendo ligações Mo-C estudados na presente tese. Nalguns casos, aplicam-se esses dados, ou as entalpias de formação indicadas na Tabela 4.1, ao estudo termodinâmico de reacções elementares importantes em química organometálica dos elementos de transição.

Os termos de entalpia de ligação $E(\text{Mo-R})$ e as entalpias de dissociação médias $\bar{D}(\text{Mo-R})$ nos complexos $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$) foram calculados directamente a partir das equações (4.3) e (4.4). No caso dos complexos com ligandos bidentados, $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5$), seguiu-se o critério adoptado para os derivados com azobenzeno (parágrafo 4.5): os valores de $E(\text{Mo-R})$ foram obtidos através de uma equação análoga a (4.31) considerando duas ligações Mo-C; as entalpias de dissociação metal-ligando $D(\text{Mo-R})$ foram calculadas por uma equação idêntica a (4.32). Os resultados a que se chegou estão indicados na Tabela 4.9 juntamente com dados para os complexos $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{H}_2$ e $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{CH}_3)_2$ retirados da literatura [43].

As energias de reorganização ER_1 e ER_2 foram obtidas a partir da curva de variação da energia total do fragmento $\text{Mo}(\text{Cp})_2$ em função do ângulo Cp-Mo-Cp (Figura 4.1.b). Os dados estruturais utilizados nestes cálculos encontram-se na Tabela

Tabela 4.9 - Entalpias de ligação molibdénio-carbono e molibdénio-hidrogénio em complexos bis-ciclopentadienilo (kJ mol⁻¹)

| Complexo | E(Mo-R) ^a | D ou \bar{D} (Mo-R) ^a | ER ₁ | ER ₂ | ER _L |
|---|---|------------------------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Mo(Cp) ₂ H ₂ | 257±8(224) ^b | 257±8(216) | -16 | -82 | 0 |
| Mo(Cp) ₂ (CH ₃) ₂ | 165±8(175) ^{b,d} | 165±8(124) | -51 | -82 | -25 ^c |
| Mo(Cp) ₂ (C ₂ H ₅) ₂ | 148±9(133-ER _L) ^d | 148±9(107) | -51 | -82 | |
| Mo(Cp) ₂ (n-C ₄ H ₉) ₂ | 136±12(120-ER _L) ^d | 136±12(95) | -51 | -82 | |
| Mo(Cp) ₂ (C ₂ H ₄) | 30±10(17-ER _L /2) ^d | 60±20(-22) | -57 | -82 | |
| Mo(Cp) ₂ (C ₂ Ph) ₂ | 85±10(151) | 170±20(88) | -30 | -82 | -184 |

^a Os dados entre parêntesis foram obtidos corrigindo E(Mo-R) e D(Mo-R) com as energias de reorganização ER₁, ER₂ e/ou ER_L

^b Ref. 43

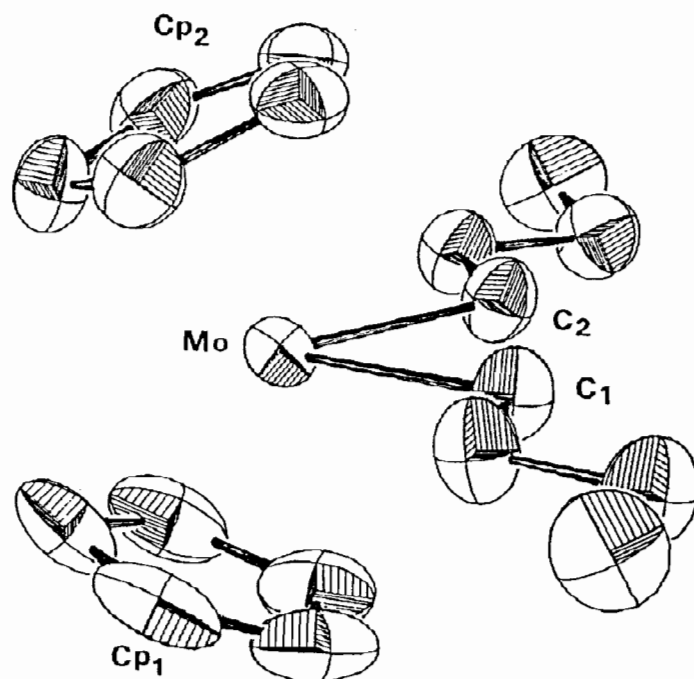
^c Ref. 179

^d Considerando os termos de Laidler publicados em [20] obtém-se pela equação (4.6) E(Mo-R) = 141, 139 e 129 kJ mol⁻¹ respectivamente para o dimetilo, dietilo e dibutilo

4.3 e no Apêndice 5.4. Tomou-se como energia de reorganização do radical metilo o valor -25 kJ mol^{-1} . Este resultado foi obtido por Ziegler et al. [177] usando o método da densidade funcional, e admitindo que a estrutura do CH_3 complexado (independentemente do complexo considerado) é piramidal trigonal, com ângulos H-C-H 109° , e a estrutura do radical livre é planar.

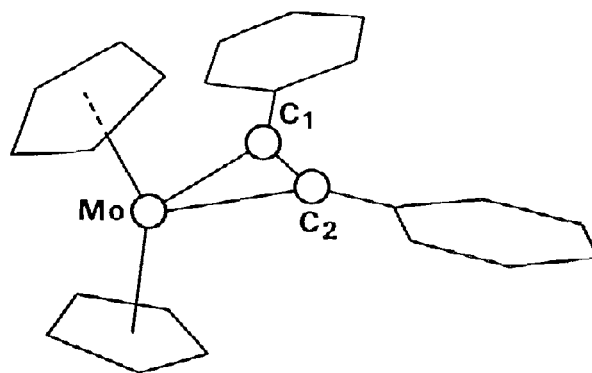
A energia de reorganização do difenilacetileno foi estimada pelo método MNDO [178] a partir dos dados estruturais para o ligando complexado e livre [113,146].

Os resultados da Tabela 4.9 indicam que $E(\text{Mo-CH}_3) > E(\text{Mo-C}_2\text{H}_5) > E(\text{Mo-n-C}_4\text{H}_9)$. O termo de entalpia de ligação $E(\text{Mo-C})$ no complexo com difenilacetileno atinge a gama dos valores característicos dos alquilos quando se considera a elevada energia de reorganização do ligando (-184 kJ mol^{-1}). Esta conclusão pode eventualmente ser alterada, se os valores de ER_L para os radicais etilo e n-butilo calculados pelo método MNDO tornarem $E(\text{Mo-C}_2\text{H}_5)$ e $E(\text{Mo-n-C}_4\text{H}_9)$ superiores a 150 kJ mol^{-1} . As distâncias Mo-C no composto $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)$ (214 pm) são bastantes inferiores às distâncias Mo-C conhecidas para complexos do tipo bis-ciclopentadienilo com ligandos σ : 228 pm em $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_5)$, 227 pm em $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ e 226.9 pm em $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_4\text{H}_8)$ (ver Tabela 4.3 e Figuras 4.5 e 4.6). Dada a



| | |
|--|--------------|
| Mo - C ₁ | 2.271 (2) pm |
| Mo - C ₂ | 2.268 (2) pm |
| Mo - Cp ₁ | 1.973 (2) pm |
| Mo - Cp ₂ | 1.976 (2) pm |
| | |
| C ₁ - Mo - C ₂ | 76.7 (1) ° |
| Cp ₁ - Mo - Cp ₂ | 135.2 (1) ° |

Figura 4.5 - Estrutura do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ [144]

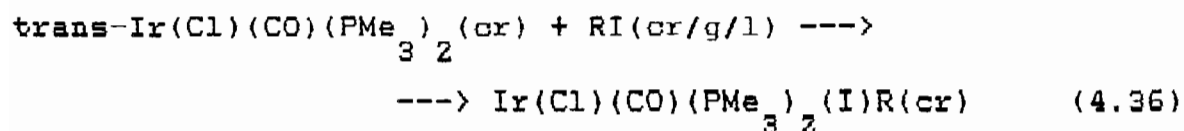


| | | | |
|---------------------|----------|--------------------------------|------------------|
| Mo - C ₁ | 214.3 pm | C ₁ -C ₂ | 127 pm |
| Mo - C ₂ | 214.4 pm | C ≡ C | 119 pm no |
| Mo - Cp | 194.1 pm | | difenilacetileno |
| Cp - Mo - Cp | 127° | | |

Figura 4.6-Estrutura do $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)$ [146]

constância de $r(\text{Mo-C})$ nestes três últimos compostos é de esperar que o comprimento da ligação Mo-CH_3 em $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{CH}_3)_2$ seja aproximadamente igual a 227 pm. O conjunto de distâncias acima indicado conjugado com os valores de $E(\text{Mo-C})$ da Tabela 4.9, reforçam a conclusão retirada no parágrafo 4.5, segundo a qual nem sempre é lícito admitir que ligações "fortes" são ligações "curtas". Apesar de se desconhecer ER_L para o C_2H_4 , os resultados obtidos na presente tese sugerem que $E(\text{Mo-C})$ em $\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ é consideravelmente inferior aos valores de $E(\text{Mo-C})$ calculados para os complexos alquílicos e para o complexo com difenilacetileno.

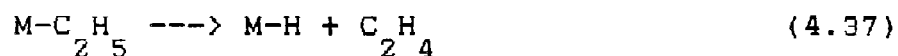
Tal como se observa para os termos de entalpia de ligação também as entalpias de dissociação médias se dispõem pela ordem: $\bar{D}(\text{Mo-CH}_3) > \bar{D}(\text{Mo-C}_2\text{H}_5) > \bar{D}(\text{Mo-n-C}_4\text{H}_9)$. $\bar{D}(\text{Mo-CH}_3)$ é superior a $\bar{D}(\text{Mo-C}_2\text{H}_5)$ em 17 kJ mol^{-1} e, por sua vez, $\bar{D}(\text{Mo-C}_2\text{H}_5)$ excede $\bar{D}(\text{Mo-n-C}_4\text{H}_9)$ em 12 kJ mol^{-1} . Nos metais de transição apenas se conhece um outro exemplo a partir do qual é possível estimar a diferença entre as entalpias de dissociação metal-metilo e metal-etilo [20]. Trata-se do estudo de reacções do tipo ($R = \text{I}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, etc.) [179]:



efectuado por calorimetria de solução-reacção, donde se conclui que: $D(\text{Ir}-\text{CH}_3) - D(\text{Ir}-\text{C}_2\text{H}_5) \sim 21 \text{ kJ mol}^{-1}$ [179]. As diferenças encontradas para o par metilo-etilo nos sistemas de molibdénio e irídio são semelhantes à que se verifica em média nos elementos representativos 20 kJ mol^{-1} [15]. Nos complexos $\text{Th}(\text{Cp}^*)_2\text{R}$ estudados por Marks et al. [180] observa-se que $\bar{D}(\text{Th}-\text{R}) = 326, 317$ e 312 kJ mol^{-1} [181] respectivamente para $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ e $n\text{-C}_4\text{H}_9$. Os valores $\bar{D}(\text{Th}-\text{CH}_3) - \bar{D}(\text{Th}-\text{C}_2\text{H}_5) = 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\bar{D}(\text{Th}-\text{C}_2\text{H}_5) - \bar{D}(\text{Th}-n\text{-C}_4\text{H}_9) = 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ são concordantes com os observados para os metais de transição se atendermos a que em todos os casos as diferenças de entalpia de dissociação são obtidas com erros superiores a 10 kJ mol^{-1} . Os resultados anteriores indicam que as diferenças entre entalpias de dissociação metal-alquilo variam pouco com o metal. Pelo contrário, $D(\text{M}-\text{H}) - D(\text{M}-\text{alquilo})$ depende consideravelmente de M, como se pode verificar comparando $\bar{D}(\text{Th}-\text{H}) - \bar{D}(\text{Th}-\text{C}_2\text{H}_5) = 62 \text{ kJ mol}^{-1}$ [180,181] com $\bar{D}(\text{Mo}-\text{H}) - \bar{D}(\text{Mo}-\text{C}_2\text{H}_5) = 109 \text{ kJ mol}^{-1}$, ou $D[\text{Mn}(\text{CO})_5-\text{H}] - D[\text{Mn}(\text{CO})_5-\text{CH}_3] = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ [49] com $\bar{D}(\text{Mo}-\text{H}) - \bar{D}(\text{Mo}-\text{CH}_3) = 92 \text{ kJ mol}^{-1}$. Conforme foi sublinhado por Marks et al., em 1983 [180], as conclusões anteriores sugerem que a existência de uma diferença $D(\text{M}-\text{H}) - D(\text{M}-\text{C})$ pequena ($< 80 \text{ kJ mol}^{-1}$) representa uma vantagem termodinâmica considerável na polimerização de etileno dado que, nessas condições, a reacção

de inserção de olefina que conduz ao crescimento da cadeia polimérica, é termodinamicamente mais favorável que a eliminação β de hidreto responsável pela interrupção desse processo. O raciocínio em que assenta esta hipótese pode ser ilustrado combinando os dados obtidos na presente tese para os sistemas de molibdénio (Tabela 4.9) com os resultados publicados para os sistemas de tório estudados por Marks et al. [180]

A eliminação β de hidreto consiste na reacção (M= Mo,Th):



A variação de entalpia associada a este processo pode ser estimada aproximadamente através da equação:

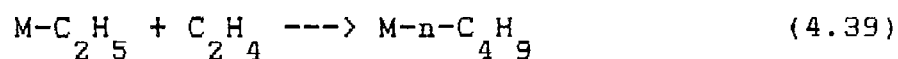
$$\Delta H_r(4.37) = \bar{D}(M-C \begin{matrix} H \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} H \\ 5 \end{matrix}) - \bar{D}(M-H) + D(C \begin{matrix} H \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} H \\ 4 \end{matrix} -H) \quad (4.38)$$

Uma vez que $D(C \begin{matrix} H \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} H \\ 4 \end{matrix} -H) = 151 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (calculado com base nos valores do apêndice 5.4) deduz-se que:

$$\begin{aligned} \text{molibdénio: } \Delta H_r(4.37) &= 42 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \text{tório: } \Delta H_r(4.37) &= 89 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Admitindo que $\Delta_r S(4.37) = S^\circ(C_2H_4, g) = 219.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [182] obtém-se a 298 K: $T\Delta_r S(4.37) = 65 \text{ kJ mol}^{-1}$. Conclui-se assim que, no caso em que $M = Mo$ o efeito entrópico supera o efeito entálpico favorecendo a eliminação β . Quando $M = Th$ verifica-se o oposto.

A inserção de etileno numa ligação M-aquilo pode ser representada por:



Estimando a entalpia desta reacção com base na equação:

$$\Delta_r H(4.39) = \bar{D}(M-C_2H_5) - \bar{D}(M-C_4H_9) - D(C_2H_4-C_2H_5) \quad (4.40)$$

e atendendo a que $D(C_2H_4-C_2H_5) = 97 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (calculado com base nos valores do Apêndice 5.4) obtém-se:

$$\text{molibdénio: } \Delta_r H(4.39) = -85 \text{ kJ mol}^{-1}$$

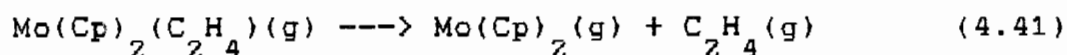
$$\text{tório: } \Delta_r H(4.39) = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Estes resultados indicam que a inserção de etileno é exotérmica, espontânea e aproximadamente independente do metal. No entanto, conforme se viu anteriormente, a eliminação β é

bastante mais favorável quando $M = Mo$ (a diferença $\bar{D}(M-H) - \bar{D}(M-C)$ é maior neste caso). Conclui-se assim, que a existência de uma diferença $D(M-H) - D(M-C)$ pequena é vantajosa na polimerização do etileno.

A Tabela 4.9 mostra que a entalpia de dissociação $D(Mo-C_2H_4)$ no complexo $Mo(Cp)_2(C_2H_4)$ torna-se negativa (-23 kJ mol^{-1}) quando se considera no seu cálculo a energia de reorganização ER_2 (-82 kJ mol^{-1}). Em princípio, este resultado é estranho pois, por exemplo, $D(Ir-C_2H_4) \sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ em $Ir(I)(CO)(PPh_3)_2(C_2H_4)$ e, conforme se viu no Capítulo 1 $D[Fe(CO)_4-C_2H_4] = 117 \pm 18 \text{ kJ mol}^{-1}$. Convém no entanto sublinhar, que o resultado acima discutido pode reflectir apenas a escolha de um valor incorrecto para $E(Mo-Cl)$ ou ER_2 . Conforme se apontou no parágrafo 4.2 o método empregue para estimar um valor absoluto para $E(Mo-Cl)$ não é seguro. Por outro lado os valores das energias de reorganização variam bastante com o método de cálculo utilizado e, consequentemente, pode cometer-se um erro considerável ao usá-las como valores absolutos.

Para analisar a energética da reacção:



independentemente do valor arbitrado para $E(\text{Mo-Cl})$ pode recorrer-se à estimativa de $\Delta_{f m}^{\circ}[\text{Mo}(\text{Cp})_2, \text{g}]$ baseada na Figura 4.7. Representando graficamente a entalpia de formação dos complexos $\text{Mo}(\text{Cp})_2 \text{R}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_4\text{H}_9$) em função do número (N) de átomos de carbono da cadeia R obtêm-se as seguintes relações lineares:

Estado cristalino:

$$\Delta_{f m}^{\circ}[\text{Mo}(\text{Cp})_2 \text{R}_2, \text{cr}] = -(39.75 \pm 1.64)N + (300.25 \pm 4.35) \quad (4.42)$$

$$\text{Coef. corr.} = 0.9991$$

Estado gasoso:

$$\Delta_{f m}^{\circ}[\text{Mo}(\text{Cp})_2 \text{R}_2, \text{g}] = -(29.76 \pm 2.93)N + (365.95 \pm 7.76) \quad (4.43)$$

$$\text{Coef. corr.} = 0.995$$

As ordenadas na origem das equações (4.42) e (4.43) correspondem às entalpias de formação nos estados cristalino ou gasoso, do fragmento $\text{Mo}(\text{Cp})_2$ com uma estrutura idêntica à que possui, em média, nos complexos $\text{Mo}(\text{Cp})_2 \text{R}_2$, isto é, referem-se a um fragmento não reorganizado $\text{Mo}(\text{Cp})_2^*$. Convém aqui abrir um parêntesis para notar que, embora $\Delta_{f m}^{\circ}[\text{Mo}(\text{Cp})_2^*]$ estimada pelas equações (4.42) ou (4.43) represente um valor médio para uma família de complexos, os dados estruturais da Tabela 4.3 sugerem que a estrutura do fragmento $\text{Mo}(\text{Cp})_2^*$ é aproximadamente

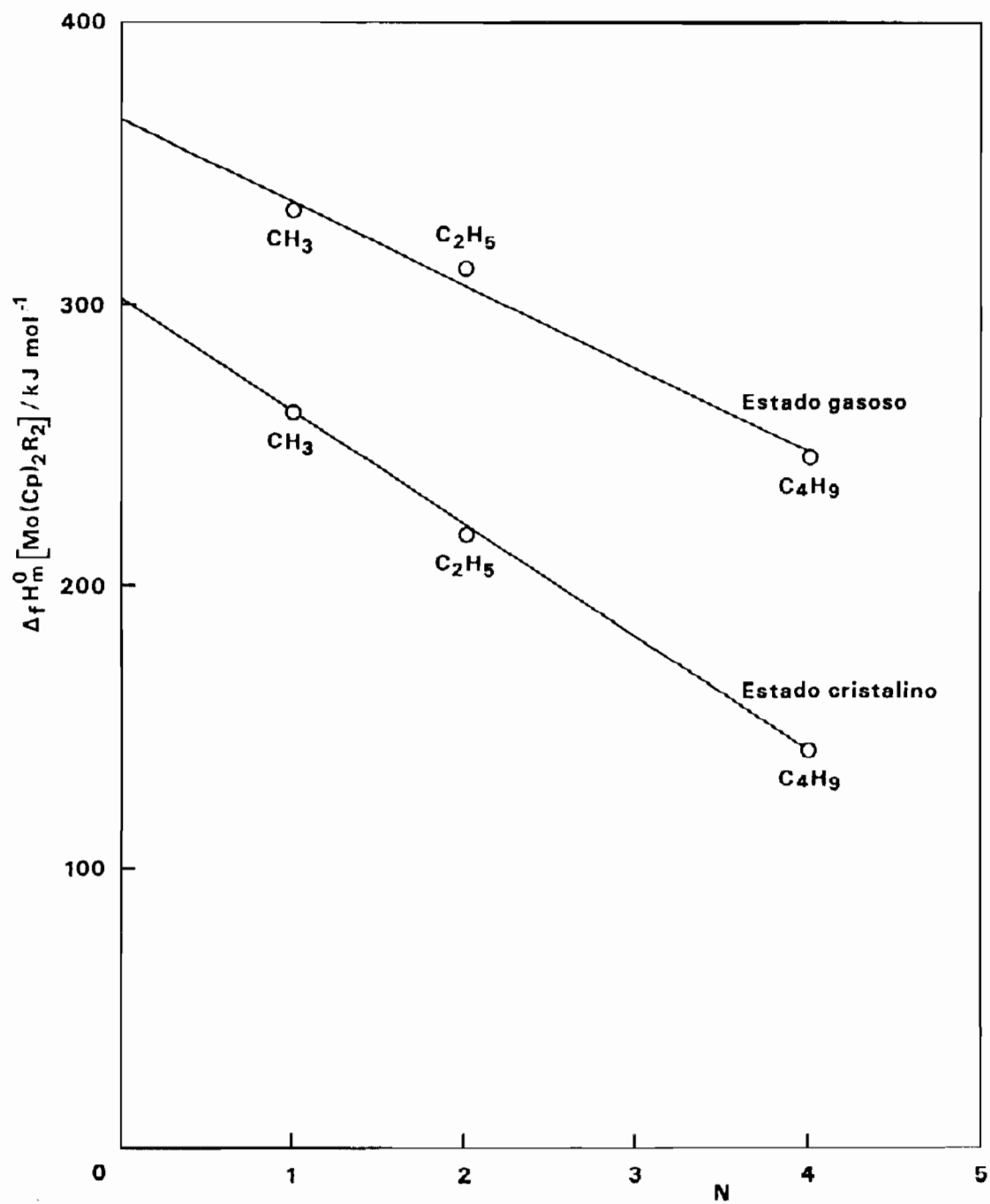


Figura 4.7-Variação da entalpia de formação padrão dos complexos $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_4\text{H}_9$) com o número, N, de átomos de carbono da cadeia R

idêntica em todos os membros da família. Desse modo, é de esperar que o respectivo conteúdo entálpico seja também constante ao longo de toda a série, o que aliás está de acordo com a obtenção das relações lineares representadas na Figura 4.7. Atendendo à equação (4.43) conclui-se que:

$$\Delta H_{f m}^{\circ}[\text{Mo}(\text{Cp})_2^*, \text{g}] = 366 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Considerando a energia de reorganização $ER_1 = -51 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Tabela 4.9) obtém-se para o fragmento reorganizado:

$$\Delta H_{f m}^{\circ}[\text{Mo}(\text{Cp})_2, \text{g}] = 315 \text{ kJ mol}^{-1}$$

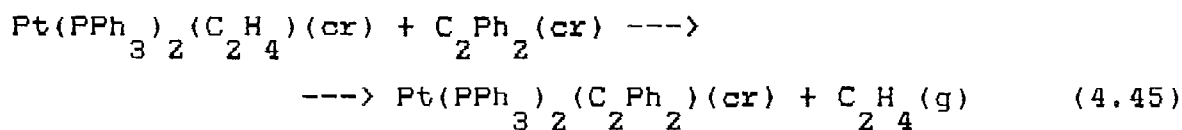
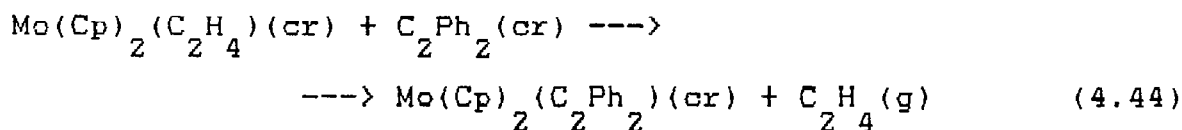
Partindo deste valor, a entalpia da reacção (4.41) vem igual a:

$$\Delta H_r(4.41) = 5.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

O resultado anterior difere em cerca de 30 kJ mol^{-1} do valor de $D(\text{Mo}-\text{C}_2\text{H}_4)$ incluído entre parêntesis na Tabela 4.9. A concordância pode considerar-se aceitável se atendermos às aproximações envolvidas tanto no cálculo de $D(\text{Mo}-\text{C}_2\text{H}_4)$ como na estimativa de $\Delta H_{f m}^{\circ}[\text{Mo}(\text{Cp})_2, \text{g}]$. No entanto imprecisões desta

ordem de grandeza são demasiado elevadas para que os dados de $D(\text{Mo-R})$ possam ser tomados em valor absoluto. Apesar disso, os erros contidos na estimativa de $D(\text{Mo-R})$ cancelam-se, de um modo geral, quando se consideram as diferenças $D(\text{Mo-R}_1) - D(\text{Mo-R}_2)$ e, conforme se pode concluir da discussão das reacções (4.37) e (4.39), por vezes, basta conhecer uma diferença de entalpias de dissociação para que a energética de uma reacção química possa ser analisada convenientemente.

Um outro aspecto interessante é o facto de a diferença $D(\text{M-C}_2\text{Ph}_2) - D(\text{M-C}_2\text{H}_4)$ variar consideravelmente com o metal, como sugere a comparação entre as entalpias das reacções seguintes:

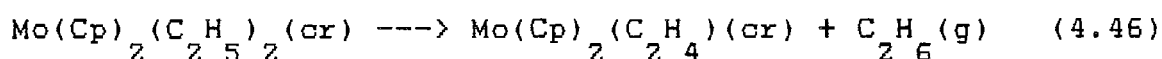


$$\Delta_r H(4.44) = -34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

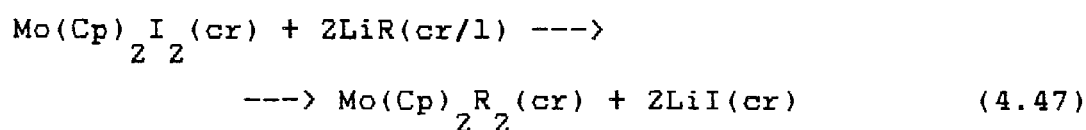
$$\Delta_r H(4.45) = 16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A análise destes processos no estado gasoso não deve alterar significativamente a conclusão anterior.

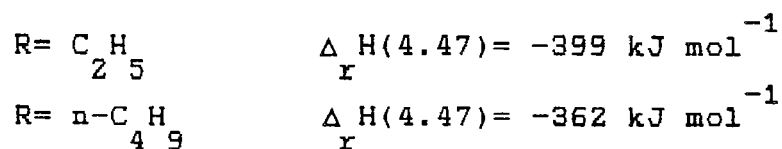
Os dados incluídos neste capítulo permitem finalmente concluir que a reacção de eliminação β ;



é exotérmica sendo $\Delta H_r(4.46) = -17 \pm 8.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Uma vez que $S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = 229.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [182], se admitirmos como tem vindo a ser habitual que $T\Delta S_r(4.46) = TS^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$, chega-se a $\Delta G_r(4.46) = -85 \text{ kJ mol}^{-1}$. O facto de nestes sistemas a eliminação β ser um processo bastante favorável do ponto de vista termodinâmico pode ser um dos factores que contribuem para os baixos rendimentos obtidos nas sínteses de compostos do tipo $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9$) [65]. As preparações destes complexos são efectuadas segundo a reacção (escrita no estado padrão):

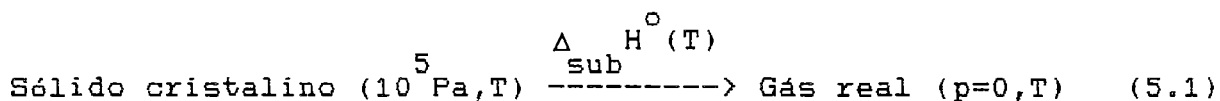


que é muito exotérmica em ambos os casos:

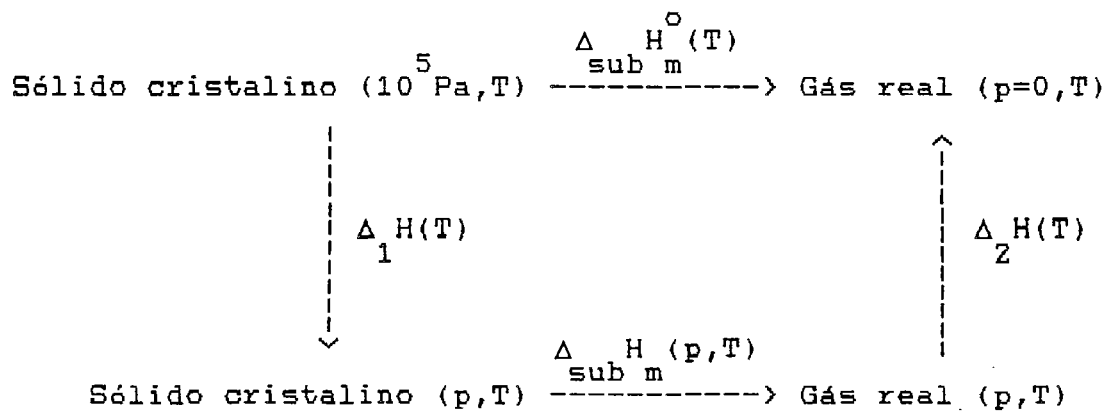


5.1 - Determinação de entalpias de sublimação padrão pelo método de Knudsen

A entalpia de sublimação padrão molar de uma substância à temperatura T, $\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H(T)$ é a variação de calor associada ao processo [16,183]



Em rigor, a condição de "gás real a pressão nula" é irrealizável mas, na prática, pode obter-se $\Delta_{\text{sub m}} H$ em condições muito próximas das padrão. Assim, a grandeza padrão relaciona-se com o valor medido experimentalmente, $\Delta_{\text{sub m}} H(p, T)$, através do ciclo:



Ciclo 5.1

onde p é a pressão de saturação à temperatura T . Daqui conclui-se que:

$$\Delta_{\text{sub m}} H^{\circ}(T) = \Delta_{\text{sub m}} H(p, T) + \Delta_1 H(T) + \Delta_2 H(T) \quad (5.2)$$

A importância dos termos $\Delta_1 H(T)$ e $\Delta_2 H(T)$, dados pelas equações:

$$\Delta_1 H(T) = \int_{10^5 \text{ Pa}}^p \left[-T \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p + V \right] dp \quad (5.3)$$

$$\Delta_2 H(T) = \int_p^{\circ} \left[-T \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p + V \right] dp \quad (5.4)$$

onde V representa o volume molar da substância, pode avaliar-se tomando como exemplo o ferroceno a 298.15 K. Nestas condições $p=1 \text{ Pa}$ [82,87], sendo portanto válido admitir que o gás se comporta como perfeito, ou seja, $\Delta_2 H(T)=0$. Para o sólido, dada a gama de pressões envolvida, pode supôr-se que a integranda de (5.4) não varia com a pressão. Sabendo que a densidade do ferroceno a 298.15 K, calculada com base em dados de raios-X [184-186], é igual a 1.52 g cm^{-3} e que o coeficiente de expansão térmica de 250 a 300 K é $\alpha=2.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [184-187] vem que $\Delta_1 H(T) = -11 \text{ J mol}^{-1}$, valor desprezável face aos erros encontrados nas determinações experimentais de $\Delta_{\text{sub m}} H$, quase sempre superiores a 1 kJ mol^{-1} [15,20,71], sobretudo para compostos organometálicos.

Frequentemente, o valor de $\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H(T)$ não é obtido a 298.15 K. A correcção devida à diferença de temperatura é dada por:

$$\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H(T) + \int_T^{298.15} [C_p(\text{g}) - C_p(\text{cr})] dT \quad (5.5)$$

Usando novamente dados para o ferroceno [188-190]:

$$C_p(\text{g}) / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 0.513640 T + 7.009851 \quad (298-500 \text{ K}) \quad (5.6)$$

$$C_p(\text{cr}) / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 0.672793 T - 6.981156 \quad (180-430 \text{ K}) \quad (5.7)$$

e fazendo, por exemplo, $T - 298.15 = 20 \text{ K}$, o integral em (5.5) vale -0.7 kJ mol^{-1} , ou seja, a correcção não é muito significativa. No entanto, para desvios maiores pode ser relevante considerá-la (a um ΔT de 150 K corresponde uma variação em $\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H$ de -6.8 kJ mol^{-1}).

Como se referiu no Capítulo 2 a determinação experimental de entalpias de sublimação pelo método de Knudsen baseia-se no estudo da variação da pressão de vapor do sólido com a temperatura e, em geral, no ajuste da equação de Clausius-Clapeyron integrada [77]:

$$\ln p = - \frac{\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H}{RT} + B \quad (5.8)$$

Embora esta expressão seja a mais usual não é de modo nenhum a única utilizada. A título de exemplo podem citar-se a equação de Clarke e Glew [191], aplicada por Kruif ao ferroceno [87]:

$$R \ln p = -\frac{A}{T_m} + \Delta_{\text{sub } m} H^{\circ} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) + C \left(-\frac{T_m}{T} - 1 + \ln \frac{T}{T_m} \right) \quad (5.9)$$

onde T_m representa a temperatura média do intervalo abrangido pelas medidas, e a equação de Rankine [16] aplicada por Westrum ao ferroceno [86] e ao bis-(benzeno)crómio [83]:

$$\log p = A + \frac{B}{T} + C \log T \quad (5.10)$$

sendo $\Delta_{\text{sub } m} H^{\circ}$ obtido por derivação da expressão anterior:

$$\Delta_{\text{sub } m} H = -R \frac{\ln p}{(1/T)} = R(2.303B - CT) \quad (5.11)$$

As equações (5.9) e (5.10) consideram a variação da entalpia de sublimação com a temperatura. Porém, em geral, esta variação é suficientemente pequena para que seja indiferente calcular $\Delta_{\text{sub } m} H^{\circ}$ por (5.8), (5.9) ou (5.10). Assim, por exemplo, na gama de 277 a 306 K, Edwards e Kington (equação 5.8), Kruif (equação 5.9) e Westrum (equação 5.10), obtiveram respectivamente para a entalpia de sublimação do ferroceno os valores $73.45 \pm 0.42 \text{ kJ mol}^{-1}$ [82], $73.39 \pm 0.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ [87] e $72.73 \pm 0.33 \text{ kJ mol}^{-1}$ [86].

Também foi referido no Capítulo 2, que no método de Knudsen (variação de massa), a equação mais simples a partir da qual é possível calcular a pressão de vapor do sólido colocado no interior da célula é a seguinte:

$$p = \frac{m}{At} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \quad (5.12)$$

sendo p a pressão de vapor da substância, m a massa perdida por efusão durante o tempo t , A a área do orifício, M o peso molecular do composto em estudo, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta. A equação (5.12) pressupõe que o vapor se comporta como um gás perfeito e que a espessura, l , do orifício bem como a pressão no exterior da célula (p_{ext}) são nulas. Para além disso é necessário que o número de moléculas que saem pelo orifício na unidade de tempo seja suficientemente pequeno para que se possa admitir que a pressão no interior da célula é a pressão de vapor da substância. Algumas destas hipóteses impõem restrições impraticáveis do ponto de vista experimental. Discutem-se, em seguida, as implicações desses pressupostos na determinação de pressões de vapor e de entalpias de sublimação pelo método de Knudsen.

Segundo Cooper e Stranks, o método de Knudsen é aplicável a sólidos cujas pressões de vapor à temperatura de medida estão compreendidas entre 10 Pa e menos de 10^{-4} Pa [73]. Nesta gama é

sempre uma boa aproximação admitir que o vapor se comporta como um gás perfeito.

Mais crítica é a condição $p_{\text{ext}} = 0$. Quando se estudam sólidos com pressões de vapor muito baixas pode ser difícil garantir que a pressão no exterior da célula é desprezável face à pressão no seu interior. Para uma dada célula, a validade desta hipótese depende essencialmente da geometria e da qualidade do sistema de vácuo empregue, sendo em geral suficiente que $p_{\text{ext}} < 10^{-4}$ Pa [75]. A existência de diferenças de pressão exterior em experiências semelhantes realizadas por diferentes autores provoca discrepâncias nas pressões de vapor medidas que atingem por vezes os 50% [70,87,127]. O facto da pressão exterior não ser nula afecta também o cálculo da entalpia de sublimação pela equação de Clausius-Clapeyron, pois a variação de $\ln p$ em função de $1/T$ é diferente da variação de $\ln(p - p_{\text{ext}})$ em função de $1/T$. No entanto, os resultados publicados por diversos laboratórios, provam que $\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H$ é pouco sensível a este efeito, já que as diferenças encontradas são geralmente cobertas pelo erro das determinações [70,87,127].

Um terceiro pressuposto impõe que a espessura do orifício seja nula, o que é obviamente impossível de concretizar na prática. Isso leva os utilizadores a juntar à equação (5.12) um termo correctivo, habitualmente designado por factor de Clausing, que dá conta da resistência à efusão criada pelas

paredes do orifício. Knudsen [78] foi quem primeiro se apercebeu deste problema tendo deduzido a seguinte equação:

$$p = \frac{m}{At} \left(\frac{ZRT}{M} \right)^{1/2} \frac{1}{K_c} \quad (5.13)$$

sendo [192]:

$$K_c = \frac{8r}{8r+3l} \quad (5.14)$$

onde r representa o raio do furo e l a sua espessura. Clausing estudou exaustivamente o mesmo assunto [192,193], considerando orifícios com várias geometrias, e propôs um outro factor K_c que para orifícios circulares se ajusta às seguintes equações empíricas [192]:

$$K_c = \frac{1}{1 + \frac{l}{2r}} \quad \text{para } 0 < l/r < 1.50 \quad (5.15)$$

$$K_c = \frac{1+0.4l/r}{1+0.95l/r+0.15(l/r)^2} \quad \text{para } l/r > 1.50 \quad (5.16)$$

Freeman e Searcy [194] recalcularam os valores de K_c obtidos por Clausing e deduziram um novo factor que é reproduzido a $\pm 0.2\%$ por:

$$\frac{1}{K_c} = 0.0147(1/r)^2 + 0.3490(1/r) + 0.9982 \quad (5.17)$$

para $0 < 1/r < 2.0$

Não existe um consenso geral sobre qual a equação que melhor representa o factor de Clausing [72,194-196]. Contudo, normalmente $1/r < 0.1$ e nesta gama os vários modelos são equivalentes a $\pm 1\%$.

Quando a efusão obedece à equação (5.13) admite-se que o fluxo molecular é livre, isto é, que não depende da viscosidade do gás [74,75,81,194]. Esta aproximação é válida quando $r/\lambda \rightarrow 0$, sendo λ o livre percurso médio das moléculas do gás. Existe alguma controvérsia quanto ao valor de r/λ a partir do qual se pode admitir que o fluxo molecular é livre, tendo sido propostos limites de r/λ tão díspares como 0.5 e 0.05 [74,75]. Hiby e Pahl [197] demonstraram que, se $r/\lambda \neq 0$, deve incluir-se um termo adicional, K_{hp} , na equação (5.13):

$$p = \frac{m}{At} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \frac{1}{K_c K_{hp}} \quad (5.18)$$

tal que [82,75,197]:

$$K_{hp} = 1 + \frac{K_r}{2\lambda} \quad (5.19)$$

Na expressão (5.19) K_2 é um parâmetro igual a 0.48, desde que $l < r$; o livre percurso médio pode ser calculado pela expressão:

$$\lambda = \frac{kT}{Z^{1/2} \pi \sigma^2 p} \quad (5.20)$$

sendo k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, σ o diâmetro de colisão das moléculas do gás (que pode ser estimado a partir de dados estruturais [82,83,87]) e p a pressão de vapor.

O factor de Hiby e Pahl afecta a determinação da entalpia de sublimação pois depende da temperatura. A sua importância foi salientada por Edwards e Kington [82], tendo estes autores demonstrado que é necessário considerar o factor de Hiby e Pahl para que a entalpia de sublimação do ferroceno obtida pelo método de Knudsen iguale o valor de $T \Delta_{\text{sub}} S^\circ$ determinado independentemente a partir de valores de calores específicos.

A aplicação do método de Knudsen requer ainda que o equilíbrio termodinâmico entre o vapor e a fase condensada não seja perturbado pela existência do orifício. Porém, a efusão provoca sempre um abaixamento de pressão no interior da célula. O desvio da pressão medida em relação à pressão de vapor de saturação depende da possibilidade que a substância em estudo tem de compensar com maior ou menor rapidez a perda de pressão por efusão. Os diversos tratamentos teóricos deste problema

[74,75,84] admitem que o referido desvio é função da geometria da célula de Knudsen utilizada e dos coeficientes de evaporação e condensação da substância. Nestas condições, é possível demonstrar que [85]:

$$p \left[1 + \frac{AK}{A'} \left(\frac{1}{\alpha_c} + \frac{1}{K'_c} - 2 \right) \right] = \frac{\alpha_L}{\alpha_c} p^s \quad (5.21)$$

onde p e p^s são respectivamente a pressão de vapor medida experimentalmente e a pressão de vapor de saturação, K_c e K'_c representam os factores de Clausing para o furo e para a célula, A e A' são áreas do furo e da secção da célula, α_L é o coeficiente de evaporação de Langmuir e α_c o coeficiente de condensação da substância.

É muito frequente admitir que $\alpha_L / \alpha_c = 1$ e, nestas condições, rearranjando a equação (5.21), obtém-se:

$$p = p^s - p K_c \frac{A}{A'} \left(\frac{1}{\alpha_c} + \frac{1}{K'_c} - 2 \right) \quad (5.22)$$

Esta expressão prevê que, representando graficamente p em função de $p K_c \frac{A}{A'}$ obtém-se uma recta cujo declive permite calcular α_c e cuja ordenada na origem é igual a p^s . Deste modo, para determinar p^s e α_c , basta efectuar uma série de experiências a temperatura constante, variando a área do orifício (e consequentemente K_c). Nestas experiências deve manter-se

invariável o "corpo" da célula de modo a tornar constantes A' e K' .

As equações (5.21) e (5.22) ignoram a influência do factor de Hiby e Pahl e pressupõem que a pressão é uniforme em qualquer secção horizontal da célula, o que não é estritamente verdadeiro, dada a presença do orifício. Além disso, são deduzidas com base em teorias de equilíbrio quando na realidade o fenómeno em estudo é um processo irreversível em estado estacionário (sendo assim, por exemplo, $\alpha_L / \alpha_C \neq 1$). Para ultrapassar este tipo de deficiência Ackermam, Thorn e Winslow [198] reformularam completamente o problema da sublimação em sistemas abertos recorrendo à termodinâmica dos processos irreversíveis. Porém, as relações a que chegaram são difíceis de testar experimentalmente.

Da análise dos trabalhos de vários autores [74,75,82,87] parece poder concluir-se que a melhor maneira de verificar se as pressões de vapor medidas pelo método de Knudsen se afastam dos valores de equilíbrio é confrontá-las com as obtidas por um método estático. Quando tal não é possível, o processo experimental baseado na equação (5.22) conduz a uma estimativa aceitável do referido afastamento [85]. A comparação entre resultados de métodos dinâmicos e estáticos permite ainda concluir que, em geral, a diferença entre p e p^S não tem um efeito importante sobre a medida de $\Delta H_{sub m}^O$ (ver por exemplo [82, 87]).

As experiências em que se faz variar a área do furo são também úteis para verificar se a pressão externa é de facto despresável face à interna e, sobretudo, para evidenciar a ausência ou presença do efeito de auto-arrefecimento da amostra. Este efeito consiste no seguinte: se a área do orifício for demasiado grande a evaporação rápida poderá provocar um arrefecimento à superfície da substância, o qual não é compensado pela transferência de calor a partir do banho termostático. Este problema origina erros por defeito nas pressões de vapor, visto que estas são calculadas a uma temperatura superior (a do banho termostático) à real. A medida que a temperatura aumenta os erros vão sendo maiores. O efeito de auto-arrefecimento torna-se tanto mais acentuado quanto piores forem as condições de transferência de calor do banho termostático para a substância e quanto maior for a volatilidade desta. Este problema pode afectar bastante a medida de $\Delta_{\text{sub m}}^{\circ} H$.

Resta acrescentar que, conforme referido no Capítulo 2, na presente tese, o cálculo das pressões de vapor foi baseada na equação,

$$p = \frac{m}{At} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{8r+3l}{8r} \right) \left[\frac{1}{1 + 0.48r/(2\lambda)} \right] \quad (5.23)$$

que engloba os factores de Clausius e de Hiby e Pahl.

Como se viu em 2.2.1 a aplicação de (5.23) requer o uso de um método iterativo, já que depende da pressão de vapor da substância. O processo consiste em estimar inicialmente p pela equação (5.12), usando em seguida esse resultado para calcular o livre percurso médio. O valor de λ é então substituído na equação (2.16), calculando-se em seguida um novo valor de p e assim sucessivamente até se obter uma convergência aceitável. Note-se que, recorrendo a este processo o factor de Clausius também influencia o valor da entalpia de sublimação pois a pressão de vapor estimada inicialmente intervém no cálculo de λ . Porém, as várias equações que exprimem K_c dão em geral valores suficientemente idênticos para que possam ser utilizadas indiferentemente.

5.2 - Cálculo de ΔT_{ad}

A variação de temperatura observada em qualquer dos calorímetros utilizados nesta tese (combustão ou solução-reacção) não é exclusivamente determinada pela quantidade de calor absorvida ou libertada pelo fenómeno em estudo. Uma parte dessa variação resulta da transferência de calor entre o vaso calorimétrico e o banho termostático; outra está relacionada com efeitos térmicos secundários gerados no interior do vaso calorimétrico pela agitação, pela dissipação de calor no termómetro, pela rotação da bomba, etc.. O símbolo ΔT_{ad} refere-se à variação de temperatura que se deveria observar se o fenómeno em estudo ocorresse em condições adiabáticas. Esta grandeza multiplicada pelo equivalente energético do calorímetro, ϵ , é igual à quantidade de calor atribuível à reacção em estudo. Os vários esquemas de cálculo de ΔT_{ad} descritos na literatura [88-90,199-203], dependem principalmente do tipo de aparelhagem a que se destinam e das características da experiência a realizar.

Nesta tese usou-se o método de Regnault-Pfaundler [88-90, 199-202], que é aplicável se a transferência de calor entre o vaso calorimétrico e o banho termostático obedecer à lei de Newton. Em princípio o método requer ainda que os efeitos

térmicos secundários atrás referidos sejam constantes durante toda a experiência. Esta condição é em geral obedecida em calorimetria de solução-reacção, pois a agitação não é sensivelmente alterada pela presença de fragmentos da ampola no líquido calorimétrico após o início da reacção e, quando o sensor é um termómetro de quartzo a dissipação de calor neste é constante ao longo do tempo. O mesmo não se passa em calorimetria de combustão de bomba rotativa, uma vez que a rotação da bomba começa aproximadamente a meio do ensaio. Os reflexos da rotação da bomba no processo de cálculo de ΔT_{ad} serão analisados no final deste apêndice.

O método de Regnault-Pfaundler baseia-se na análise das curvas temperatura-tempo obtidas nos ensaios calorimétricos. Se o fenómeno em estudo for exotérmico a curva temperatura-tempo será semelhante à representada na Figura 5.1 (os fenómenos endotérmicos são tratados de modo idêntico). Como mostra essa figura, a experiência pode ser dividida em três partes: um período inicial, durante o qual a variação de temperatura resulta apenas dos efeitos térmicos secundários e da transferência de calor entre o vaso calorimétrico e o banho termostático; um período principal (reacção), em que estes efeitos são acompanhados pelo fenómeno em estudo; e um período final, em que a variação de temperatura é de novo controlada

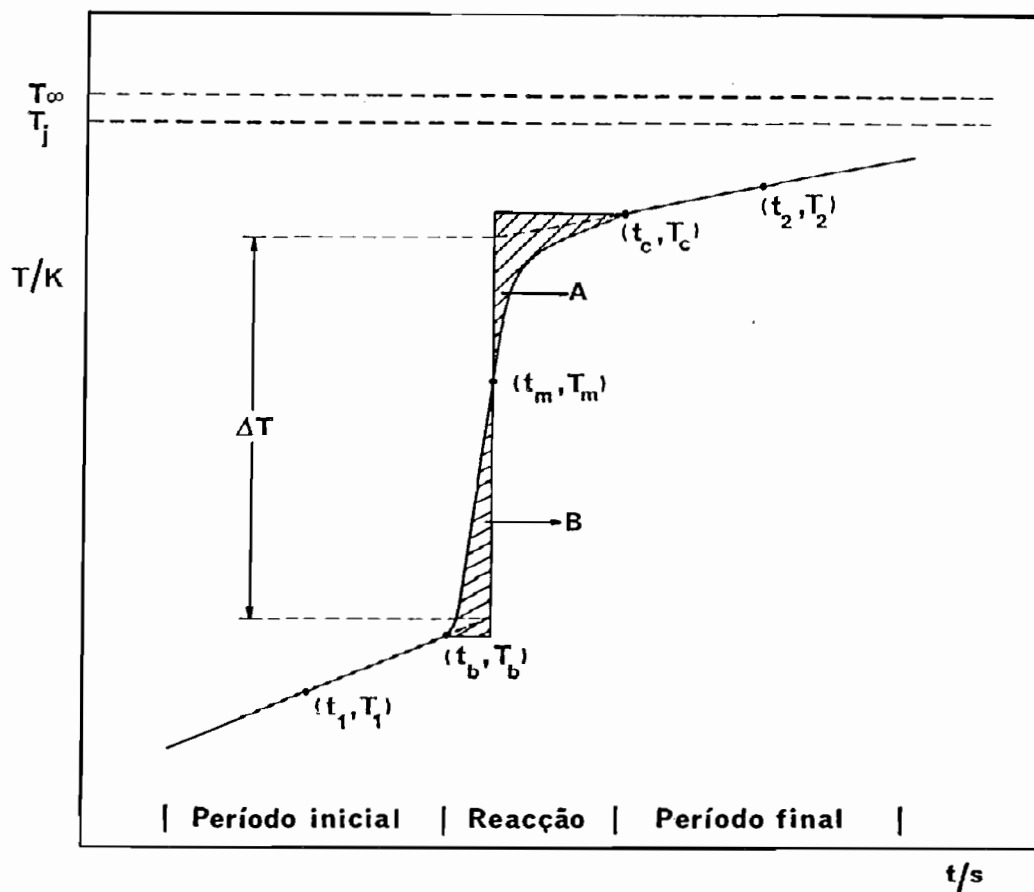


Figura 5.1 - Curva temperatura-tempo característica de uma reacção exotérmica num calorímetro isoperibol

pelos efeitos térmicos secundários e pela transferência de calor entre o banho e o vaso calorimétrico.

Se os efeitos secundários forem constantes ao longo da experiência, e a transferência de calor for governada pela lei de Newton, a variação de temperatura durante os períodos inicial e final será proporcional à diferença entre a temperatura do banho termostático, T_j , e a do vaso calorimétrico, T :

$$g \frac{dT}{dt} = u + k^* (T_j - T) \quad (5.24)$$

onde k^* representa a constante de transferência de calor e u é uma outra constante que traduz a soma dos vários efeitos térmicos secundários. Dada a existência destes, a temperatura do calorímetro, na ausência de qualquer reacção, após um tempo suficientemente grande t_∞ , fixa-se num valor $T_\infty > T_j$. Uma vez que para $T = T_\infty$, $dT/dt = 0$ pode eliminar-se u da equação (5.24). Assim:

$$u = k^* (T_\infty - T_j) \quad (5.25)$$

e substituindo (5.25) em (5.24) obtém-se:

$$g^* = \frac{dT}{dt} = k^* (T_\infty - T) \quad (5.26)$$

A integração desta expressão para os períodos inicial e final conduz a:

$$\int_{T_i}^{T_b} \frac{dT}{T_\infty - T} = \int_{t_i}^{t_b} k^* dt \quad (5.27)$$

$$\int_{T_f}^{T_c} \frac{dT}{T_\infty - T} = \int_{t_f}^{t_c} k^* dt \quad (5.28)$$

onde os índices i e f designam quaisquer temperaturas e tempos em cada um daqueles períodos. De (5.27) e (5.28) vem:

$$T_i = T_\infty - (T_\infty - T_b) \exp [-k^* (t_i - t_b)] \quad (5.29)$$

$$T_f = T_\infty - (T_\infty - T_c) \exp [-k^* (t_f - t_c)] \quad (5.30)$$

Por outro lado, a integração de (5.26) no período reaccional (índice r) conduz ao valor de ΔT que deve ser adicionado à diferença $T_c - T_b$ para se obter ΔT_{ad} :

$$\Delta T = k^* \int_{t_b}^{t_c} (T_\infty - T_r) dt$$

$$\begin{aligned}
 &= k^* T_{\infty} (t_c - t_b) - k^* \int_{t_b}^{t_c} T_r dt \\
 &= k^* (T_{\infty} - T_m) (t_c - t_b) \qquad (5.31)
 \end{aligned}$$

onde T_m é a temperatura média no período reaccional dada por:

$$T_m = \frac{1}{t_c - t_b} \int_{t_b}^{t_c} T_r dt \qquad (5.32)$$

Do tratamento apresentado conclui-se que para obter ΔT_{ad} é necessário conhecer t_b , t_c , T_b , T_c , k^* , T_{∞} e T_m . O instante, t_b , em que se inicia o fenómeno em estudo é imposto à partida pela pessoa que realiza a experiência; t_c é determinado por tentativas como se verá adiante; T_b , T_c , k^* e T_{∞} acham-se a partir das curvas observadas durante os períodos inicial e final pelo processo que a seguir se descreve.

Se g_1^* e g_2^* representarem respectivamente os valores de dT/dt às temperaturas médias T_1 e T_2 dos períodos inicial e final, de (5.26) conclui-se que:

$$k^* = \frac{g_1^* - g_2^*}{T_2 - T_1} \qquad (5.33)$$

$$T_{\infty} = \frac{g_1^*}{k} + T_1 = \frac{g_2^*}{k} + T_2 \quad (5.34)$$

O método mais rigoroso de calcular g_1^* , g_2^* , T_1 , T_2 , T_b e T_c consiste em ajustar os pontos experimentais às equações (5.29) e (5.30). Contudo é prática comum substituir tais equações por relações lineares,

$$T_i = T_b + g_i^* (t_i - t_b) \quad (5.35)$$

$$T_f = T_c + g_f^* (t_f - t_c) \quad (5.36)$$

fazendo o ajustamento pelo método dos mínimos quadrados. Deste modo o declive das equações (5.35) e (5.36) é igual à tangente às curvas (5.29) e (5.30) nos pontos de abcissa T_1 e T_2 , isto é, $g_i^* = g_1^*$ e $g_f^* = g_2^*$. Excepto quando as experiências requerem períodos iniciais e finais muito longos (dependendo a duração para qual a linearidade é aceitável das características do calorímetro) o erro introduzido no cálculo de T_1 , T_2 , T_b e T_c é pequeno e será tanto mais cancelado quanto maior for a semelhança entre as curvas obtidas para a calibração e para o fenómeno em estudo.

O integral que faz parte da equação (5.32) pode ser calculado pela regra dos trapézios. Escolhendo sempre trapézios com igual base, Δt , tem-se que:

$$T = \frac{\Delta t}{t_c - t_b} \left[\sum_{r=1}^R T_r + \frac{T_b + T_c}{2} \right] \quad (5.37)$$

sendo R o número total de pontos do período reaccional (excluindo T_b e T_c).

Quando se utiliza o termómetro de quartzo HP 2804A, os intervalos de tempo, Δt , entre cada registo de temperatura são constantes. Nessas condições torna-se mais cómodo usar as equações anteriores expressas em termos do número de pontos (t,T) recolhidos nas várias fases da experiência. Uma vez que:

$$t = p \Delta t \quad (5.38)$$

sendo p o número de ordem (1,2,3, etc.) do ponto registado no instante t vem [69]:

$$g_i = \left(\frac{dT}{dp} \right)_i = g_i^* \Delta t \quad (5.39)$$

$$g_f = \left(\frac{dT}{dp} \right)_f = g_f^* \Delta t \quad (5.40)$$

As relações que definem os períodos iniciais e finais passam a ser os seguintes:

$$T_1 = g_{11} p_1 + T_b \quad (5.41)$$

$$T_2 = g_{22} p_2 + T_c \quad (5.42)$$

e:

$$k = \frac{g_1 - g_2}{T_2 - T_1} \quad (5.43)$$

$$T_\infty = T_1 + \frac{g_1}{k} = T_2 + \frac{g_2}{k} \quad (5.44)$$

Para calcular T_m (ver equação 5.32) é necessário exprimir $\Delta t / (t_c - t_b)$ em termos do número de pontos, R. Esta razão representa o inverso do número de intervalos de tempo, Δt , que cabem no período principal $(t_c - t_b)$. Uma vez que R não inclui t_b nem t_c vem:

$$\frac{t_c - t_b}{\Delta t} = R + 1 \quad (5.45)$$

donde:

$$T = \frac{1}{m} \left[\frac{R}{R+1} \sum_{r=1}^R T_r + \frac{T_b + T_c}{2} \right] \quad (5.46)$$

Finalmente:

$$\Delta T = (R+1) k (T_\infty - T_m) \quad (5.47)$$

$$\Delta T_{ad} = T_c - T_b - \Delta T \quad (5.48)$$

O método de Regnault-Pfaundler, acima descrito, foi, como se disse, aplicado ao cálculo de ΔT_{ad} nas experiências de combustão e de solução-reacção. Uma vez que, em ambos os casos, as temperaturas eram lidas a intervalos de tempo constantes, as respectivas sequências de cálculo basearam-se nas equações (5.39) a (5.48). Nas experiências de combustão o cálculo era efectuado com um programa de computador e a aquisição de dados era automática (o termómetro de quartzo está ligado por uma interface ao computador). O calorímetro de solução-reacção não estava informatizado.

Para definir o início do período final nas experiências de solução-reacção procedia-se da seguinte forma: Determinavam-se g_f e T_f em troços (com duração idêntica à do período inicial) sucessivos da parte final da curva temperatura-tempo; calculava-se em seguida o valor de k correspondente; se este

parâmetro se mantivesse constante considerava-se que o fenómeno em estudo tinha terminado e admitia-se que o início do período final coincidia com o início do troço que mais cedo apresentasse o valor de k constante. Este valor era por sua vez comparado com o k obtido para a calibração eléctrica. Assim, podem detectar-se anomalias atribuíveis a desvios ao equilíbrio térmico nos períodos inicial e/ou final, bem como à variação do calor produzido pela agitação ou à ocorrência de uma reacção secundária muito lenta. A uma dada temperatura, k é uma constante característica do calorímetro desde que o respectivo equivalente energético não varie. Em geral, o equivalente energético do calorímetro não é significativamente alterado pela transformação dos reagentes em produtos. Como a calibração é feita imediatamente antes da reacção, o sistema calorimétrico mantém-se aproximadamente constante pelo que os valores de k calculados para a calibração e para a reacção devem ser semelhantes. Para reacções "limpas", realizadas num calorímetro bem projectado, discrepâncias de 1% são consideradas satisfatórias [199]. Este limite raramente foi atingido nos sistemas analisados nesta tese, chegando as diferenças, Δk , a ultrapassar 5%. As características da aparelhagem usada [112] são, em parte, responsáveis por este facto, pois, mesmo nos testes com o THAM (tris-hidroximetilaminometano) os desvios

entre os k atingem algumas vezes 2%. Porém, as principais razões para as diferenças observadas prendem-se com a química e a duração dos fenómenos em estudo (o calorímetro utilizado não é adequado ao estudo de processos que se prolonguem para além de 30 minutos) e com as volatilidades dos solventes calorimétricos que, por vezes, foi necessário utilizar.

Em calorimetria de combustão de bomba rotativa é possível manter aproximadamente constantes nos vários ensaios as quantidades de substância a queimar e de solução calorimétrica. Nessas condições, a energia desenvolvida pelo fenómeno em estudo mantém-se constante e a duração do período principal pode fazer-se igual em todas as experiências com a mesma substância. O início do período final é fixado numa experiência preliminar pelo critério utilizado com o calorímetro de solução-reacção, isto é, calculando valores de k em diferentes troços da curva temperatura-tempo.

A calibração com ácido benzóico e a combustão da amostra são experiências independentes em que o equivalente energético do calorímetro pode ser apreciavelmente diferente. Por isso, a comparação entre os respectivos k perde utilidade. No entanto, a calorimetria de combustão é praticamente imune à ocorrência de reacções secundárias indesejáveis, pelo que a referida

comparação tem menos importância que em calorimetria de solução-reação.

Tal como foi apresentado até agora, o método de Regnault-Pfaundler pressupõe que os efeitos térmicos secundários são constantes durante toda a experiência. Esta hipótese é claramente violada em calorimetria de combustão de bomba rotativa pois a rotação da bomba (à qual está associada um considerável efeito térmico) tem início no período principal.

Nestas condições tem-se que:

$$g_i^* = u + k^* (T_j^* - T) \quad (5.49)$$

$$g_f^* = u + v + k^* (T_j^* - T) \quad (5.50)$$

onde v representa o efeito de rotação da bomba. Eliminando u e v das equações anteriores obtém-se

$$g_i^* = k^* (T_{\infty i}^* - T) \quad (5.51)$$

$$g_f^* = k^* (T_{\infty f}^* - T) \quad (5.52)$$

sendo obviamente $T_{\infty i}^* \neq T_{\infty f}^*$. De (5.51) e (5.52) vem:

$$k^* = \frac{g_1^* - g_2^*}{T_2 - T_1 + T_{\infty f} - T_{\infty i}} \quad (5.53)$$

$$T_{\infty i} = \frac{g_1^*}{k^*} + T_1 \quad (5.54)$$

$$T_{\infty f} = \frac{g_2^*}{k^*} + T_2 \quad (5.55)$$

e finalmente

$$\begin{aligned} \Delta T &= k^* \int_{t_b}^{t_x} (T_{\infty i} - T_r) dt + k^* \int_{t_x}^{t_c} (T_{\infty f} - T_r) dt \\ &= k^* \left[T_{\infty i} (t_x - t_b) + T_{\infty f} (t_c - t_x) + (t_c - t_b) T_m \right] \quad (5.56) \end{aligned}$$

sendo t_x o instante em que se inicia a rotação da bomba.

O tratamento acima descrito difere do apresentado no início do apêndice pela necessidade de conhecer $T_{\infty f}$ e $T_{\infty i}$. Para medir $T_{\infty i}$ pode imaginar-se a seguinte experiência: a bomba, carregada com os reagentes, é colocada no sistema calorimétrico. Em seguida, observa-se a evolução da temperatura com a bomba estática e sem dar início à reacção de combustão; $T_{\infty i}$ será

atingido quando a temperatura se mantiver constante ao longo do tempo. $T_{\infty f}$ pode ser determinado numa experiência semelhante, mas após a reacção química e mantendo a rotação da bomba. Como se vê, a medida rigorosa destas grandezas, além de ser muito demorada, apresenta complicações experimentais importantes pois exige que a temperatura do banho termostático, a agitação e os restantes efeitos térmicos secundários (incluindo a rotação da bomba) sejam constantes num grande intervalo de tempo. Por isso, nas experiências destinadas a determinar a entalpia de combustão do $W(Cp)Cl_2$, optou-se por calcular ΔT_{ad} ignorando a diferença entre $T_{\infty i}$ e $T_{\infty f}$. O erro que daqui advém é aproximadamente cancelado se esta hipótese for usada na calibração e nas experiências comparativas com o óleo de silicone.

A rotação da bomba era iniciada a cerca de 2/3 do período principal. Este critério corresponde aproximadamente a fazer coincidir o início da rotação com o ponto (t_m, T_m) [199]. De facto, admitindo que a subida de temperatura no período principal é exponencial:

$$T_m = 0.63(T_c - T_b) \quad (5.57)$$

sendo $0.63 = 1 - 1/e$. A razão da grande popularidade deste critério prende-se com o facto de Hubbard, Good, Scott e

Waddington [95,203] terem desenvolvido um método de cálculo de ΔT_{ad} que se baseia no seguinte: se a rotação começar no instante T_m e for prolongada até ao fim da experiência, o calor que lhe está associado é automaticamente incluído na correcção ΔT que é necessário subtrair a $T_c - T_b$ para obter ΔT_{ad} . No período inicial e no período final as variações de temperatura com o tempo são dadas respectivamente pelas equações (5.49) e (5.50). Nessas condições, em alternativa à equação (5.56), ΔT pode ser expresso por:

$$\begin{aligned} \Delta T &= \int_{t_b}^m [u + k(T_j - T_r)] dt + \int_{t_m}^c [u + v + k(T_j - T_r)] dt \\ &= \int_{t_b}^m g_i^* dt + \int_{t_m}^c g_f^* dt \end{aligned} \quad (5.58)$$

Admitindo válidas as equações lineares (5.35) e (5.36), g_i^* e g_f^* serão constantes e consequentemente:

$$\Delta T = g_i^* (t_m - t_b) + g_f^* (t_c - t_m) \quad (5.59)$$

A grandeza t_m é definida pela relação:

$$\int_{t_b}^{t_m} (T_b - T_r) dt = - \int_{t_m}^{t_c} (T_c - T_r) dt \quad (5.60)$$

que equivale a impôr a igualdade das áreas A e B na Figura 5.1

De (5.60) deduz-se:

$$t_m = \frac{T_b t_b + T_c t_c}{T_b - T_c} + \frac{1}{T_b - T_c} \int_{t_b}^{t_c} T_r dt \quad (5.61)$$

O método de Hubbard, Good, Scott e Waddington baseia-se nas equações (5.59) e (5.61). A sua principal vantagem é não fazer intervir directamente a constante de transferência de calor, contemplando por isso variações de k após o início da rotação e evitando a necessidade de conhecer $T_{\infty i}$ e $T_{\infty f}$; mas, por outro lado, não fornece um critério que permita calcular t_c numericamente. Assim, o fim do período principal é fixado por inspecção do gráfico temperatura-tempo e corresponde ao ponto em que a variação de temperatura se torna linear (ver Figura 5.1). Tal como anteriormente, as grandezas g_i^* , g_f^* , T_b e T_c são determinadas ajustando os registos dos períodos principal e final pelo método dos mínimos quadrados, t_b é imposto pelo operador e o integral da equação (5.61) pode ser calculado pela regra dos trapézios.

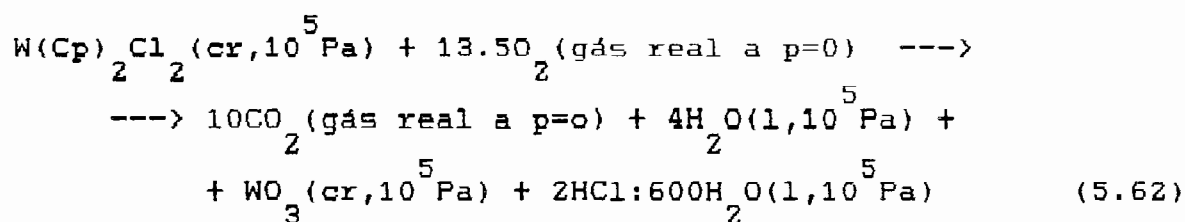
Para concluir este apêndice convém referir novamente que a determinação rigorosa da entalpia de uma reacção é por natureza comparativa. Isto significa que a quantidade de calor associada ao fenómeno em estudo é comparada com uma quantidade de calor conhecida libertada durante a calibração. Se as condições experimentais forem ajustadas de modo a igualar tanto quanto possível as curvas temperatura-tempo em ambas as experiências as aproximações contidas no cálculo de ΔT_{ad} não se reflectirão no valor de ΔH_r . Nessas condições, a escolha do método de cálculo de ΔT_{ad} torna-se uma questão de gosto pessoal.

5.3 - Correções de Washburn para o $W(Cp)_2Cl_2$

A necessidade de reduzir ao estado padrão a energia de combustão medida experimentalmente, foi apontada pela primeira vez em 1933, por E. W. Washburn [204], que desenvolveu o esquema de cálculo adequado a compostos do tipo CHO. O tratamento de Washburn foi posteriormente refinado e alargado a substâncias orgânicas contendo enxofre, azoto, cloro, bromo ou iodo [88-90]. Com a aplicação da calorimetria de combustão a complexos organometálicos tornou-se mais difícil generalizar o cálculo a uma família completa de compostos semelhantes (por exemplo $M(Cp)_2Cl_2$, sendo $M=Ti, Zr, Mo, W, etc.$) pois as condições experimentais em que decorrem combustões "limpas" podem variar significativamente, consoante o metal ou os ligandos que constituem o complexo. A solução deste problema consiste normalmente, em tomar como base um dos esquemas deduzidos para compostos orgânicos e adaptá-lo ao composto organometálico em estudo. O erro associado a esta extrapolação pode ser minorado com o auxílio de experiências comparativas [88-90]. No caso do $W(Cp)_2Cl_2$ a experiência comparativa resumiu-se a queimar o óleo de silicone (auxiliar) nas condições em que decorreu a experiência principal (ver 2.3.2 C e D e 3.2). Os resultados obtidos foram reduzidos ao estado

padrão usando o mesmo conjunto de correcções aplicado aos ensaios com o complexo. O cancelamento aproximado do erro atrás referido verifica-se quando a energia de combustão do óleo auxiliar é descontada à energia de combustão global medida para a reacção principal.

A energia de combustão padrão de um composto, ΔU_c^0 , refere-se a uma reacção em que tanto os reagentes como os produtos se encontram nos respectivos estados padrão. No caso do $W(Cp)_2Cl_2$, ΔU_c^0 a 298.15 K é a variação de energia interna que acompanha o seguinte processo:



A reacção que ocorre no interior da bomba de combustão difere desta apreciavelmente pois, por exemplo, dá-se a uma pressão 3.55 MPa em presença de vapor de água e com alguns dos gases parcialmente dissolvidos na fase líquida. Para além disso, há a considerar a existência de reacções secundárias como a combustão do rastilho e do óleo de silicone, a oxidação do óxido arsenioso, etc., e ainda, a formação de produtos de combustão incompleta, como o carbono ou tungsténio metálico.

$$\Delta U^{\circ} = \Delta U(\text{IBP}) + [\Delta U^{\text{f}}(\text{corr}) - \Delta U^{\text{i}}(\text{corr})] \quad (5.63)$$

Na equação anterior $\Delta U(\text{IBP})$ representa a variação de energia associada ao fenómeno global verificado dentro da bomba de combustão, admitindo que este ocorre isotermicamente; $\Delta U^{\text{i}}(\text{corr})$ e $\Delta U^{\text{f}}(\text{corr})$ são respectivamente as correcções para o estado padrão relativas aos reagentes e aos produtos. Como estes dois últimos termos entram na equação (5.63) com sinais opostos, a correcção resultante é, quase sempre, significativamente inferior a cada um deles considerados individualmente. Para além disso, alguns dos erros relacionados com incertezas nos factores que contribuem para $\Delta U^{\text{i}}(\text{corr})$ e $\Delta U^{\text{f}}(\text{corr})$ podem ocorrer em ambas estas quantidades tendendo a cancelar-se. A grandeza $[\Delta U^{\text{f}}(\text{corr}) - \Delta U^{\text{i}}(\text{corr})]$ é normalmente designada pelo símbolo ΔU_{Σ} .

Seguidamente, apresenta-se o método de cálculo utilizado na presente tese para obter ΔU_{Σ} , $\Delta U_{\text{c m}}^{\circ}[\text{W}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2, \text{cr}]$ e $\Delta H_{\text{f m}}^{\circ}[\text{W}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2, \text{cr}]$. Esta sequência baseia-se quase totalmente nos dados publicados por Hu et al. [96] e, na prática, foi adaptada a um programa de computador. O exemplo numérico refere-se ao primeiro ensaio efectuado com o $\text{W}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ (ver Tabela 3.5) e a descrição segue de perto a apresentada por Hubbard, Scott e Waddington para o caso do 3-metiltiofeno

[117]. Ao longo do cálculo as letras i e f designam respectivamente os estados inicial e final. A temperatura de referência representada por T_h é igual a 298.15 K.

Estado inicial

Define-se por "substância" o conjunto das matérias que sofrem combustão. Neste caso, a substância engloba o $W(Cp) Cl_2$, o óleo de parafina usado como auxiliar e o rastilho. As primeiras 18 alíneas resumem a fórmula empírica, a massa m, o peso molecular M, o número de moles n, a densidade ρ e o volume V de cada um dos componentes da substância:

| | |
|---|------------------------------|
| (1) C_a, H_b, O_c, Cl_d, W_e , fórmula do comp. | $C_{10} H_{10} Cl_2 W$ |
| (2) m' , massa do composto | 0.20114 g |
| (3) $M' = a'M(C) + b'M(H) + d'M(Cl) + e'M(W)$ | 384.945 g mol ⁻¹ |
| (4) $n' = m'/M'$ | 5.22516×10^{-4} mol |
| (5) ρ' , densidade do composto | 2.65 g cm ⁻³ |

A densidade do $W(Cp) Cl_2$ foi estimada com base em valores da literatura para compostos análogos e no respectivo peso molecular (ver 3.2).

| | |
|--|-------------------------------------|
| (6) $V' = m' / 1000 \rho'$ | $7.590 \times 10^{-5} \text{ dm}^3$ |
| (7) $C_{a''} H_{b''} O_{c''} Cl_{d''} W_{e''}$ fórmula do óleo de parafina | CH 1.886 |
| (8) m'' , massa do óleo de parafina | 0.39348 g |
| (9) $M'' = a''M(C) + b''M(H)$ | $13.9119 \text{ g mol}^{-1}$ |
| (10) $n'' = m'' / M''$ | 0.0282837 mol |
| (11) ρ'' , densidade do óleo de parafina | 0.87 g cm^{-3} |
| (12) $V'' = m'' / 1000 \rho''$ | $4.53 \times 10^{-5} \text{ dm}^3$ |
| (13) $C_{a'''} H_{b'''} O_{c'''} Cl_{d'''} W_{e'''}$ fórmula do rastilho (fio de algodão) | CH 1.686 0.843 |
| (14) m''' , massa do rastilho | 0.00216 g |
| (15) $M''' = a'''m(C) + b'''M(H) + c'''M(O)$ | $27.1978 \text{ g mol}^{-1}$ |
| (16) $n''' = m''' / M'''$ | $7.942 \times 10^{-5} \text{ mol}$ |
| (17) ρ''' , densidade do rastilho | 1.5 g cm^{-3} |
| (18) $V''' = m''' / 1000 \rho'''$ | $1.44 \times 10^{-6} \text{ dm}^3$ |

O conjunto das matérias que sofrem combustão, a substância, tem fórmula empírica $C_a H_b O_c Cl_d W_e$; a sua massa é $m(\text{sub})$, o seu peso molecular é $M(\text{sub})$ e o respectivo número de moles é $n(\text{sub})$. Os coeficientes a, b, c, d, e e são definidos de modo a que $n(\text{sub})$ seja sempre unitário. Todas estas grandezas são calculadas nas alíneas 19 a 26:

| | | |
|------|--|------------------------------|
| (19) | $a = n'a' + n''a'' + n'''a'''$ | 0.0335883 |
| (20) | $b = n'b' + n''b'' + n'''b'''$ | 0.0587021 |
| (21) | $c = n'''c'''$ | 0.0000670 |
| (22) | $d = n'd'$ | 0.0010450 |
| (23) | $e = n'e'$ | 0.0005225 |
| (24) | $m(\text{sub}) = m' + m'' + m'''$ | 0.59678 g |
| (25) | $M(\text{sub}) =$ | $0.59678 \text{ g mol}^{-1}$ |
| | $= 12.011a + 1.0079b + 15.9994c + 35.453d + 183.85e$ | |
| (26) | $n(\text{sub}) = m(\text{sub})/M(\text{sub})$ | 1.00000 mol |

As alíneas (27) a (39) referem-se às quantidades de O_2 , N_2 e H_2O presentes no interior da bomba durante o estado inicial e à respectiva distribuição pelas fases líquida e gasosa. Tal como habitualmente [117], identifica-se o N_2 com o O_2 . Esta aproximação parece aceitável, tendo em conta que o número de moles de N_2 envolvidas no ensaio é 1.6×10^{-4} (calculado a partir do doseamento do HNO_3) e o número total de moles de $O_2 + N_2$ é 0.47645 (ver alínea 39), donde se conclui que a respectiva fracção molar é muito pequena (~0.03%).

Nas três alíneas seguintes encontram-se o volume da bomba excluindo partes intermutáveis como o cadinho, V (bomba), o volume de solução de As_2O_3 , V^i (sln), e a pressão inicial da mistura gasosa, p^i (gás), à temperatura T_h :

| | |
|---------------------------|-----------------------|
| (27) V(bomba) | 0.337 dm ³ |
| (28) V ⁱ (sln) | 0.010 dm ³ |
| (29) p ⁱ (gás) | 3.55 MPa |

As alíneas (30) a (30b) listam dados referentes à solução de óxido arsenioso, a partir dos quais é possível calcular o número total de moles de H₂O (alínea 31):

| | |
|---|------------------------------|
| (30) C ⁱ (sln) | 0.05825 mol dm ⁻³ |
| (30a) n ⁱ (As ₂ O ₃) = C ⁱ (sln)V ⁱ (sln) | 5.825x10 ⁻⁴ mol |
| (30b) ρ ⁱ (sln) = | 1.0063 g cm ⁻³ |
| = 0.99707 + $\frac{1.5885C^i(\text{sln})}{10+1.2C^i(\text{sln})}$ | |

Esta expressão baseia-se em outras duas apresentadas por Hu et al. [96]:

$$\rho^i(\text{sln}) = [0.99707 + 0.803w(\text{As}_2\text{O}_3)] \text{ g cm}^{-3}$$

sendo a fracção ponderal de As₂O₃ na solução inicial dada por:

$$w(\text{As}_2\text{O}_3) = 1.9782[C^i(\text{sln})/M]/\{[10+1.2C^i(\text{sln})]/M\}$$

onde $M = 197.84 \text{ g mol}^{-1}$ representa o peso molecular do As_2O_3 .

$$(31) \quad n^i(\text{H}_2\text{O}, \text{tot}) = 0.55219 \text{ mol}$$

$$= [V(\text{sln})\rho^i(\text{sln}) - M(\text{As}_2\text{O}_3)n^i(\text{As}_2\text{O}_3)]/M(\text{H}_2\text{O})$$

O volume ocupado pela fase gasosa é obtido subtraindo o volume da solução, o volume da substância, $V'+V''+V'''$ e o volume das partes intermutáveis $V(\text{Pt})$ ($\rho_{\text{Pt}} = 21.45 \text{ g cm}^{-3}$; $m_{\text{cadinho}} = 7.82 \text{ g}$; $m_{\text{anel suporte}} = 3.60 \text{ g}$) ao volume da bomba:

$$(32) \quad V^i(\text{gás}) = 0.326 \text{ dm}^3$$

$$= V(\text{bomba}) - V^i(\text{sln}) - V' - V'' - V''' - V(\text{Pt})$$

$$= 0.337 - 0.010 - 7.59 \times 10^{-5} - 4.53 \times 10^{-5}$$

$$- 1.44 \times 10^{-6} - \frac{7.82}{21.45} \times 10^{-3}$$

O número de moles de H_2O no estado de vapor é calculado nas duas alíneas seguintes:

$$(33) \quad g_i = 1 - 0.02809C^i(\text{sln}) = 0.9984$$

sendo g_i a razão entre a pressão de vapor da água numa solução de As_2O_3 e quando pura. Esta estimativa baseia-se em dados de solubilidade para soluções aquosas de B_2O_3 [96].

$$(34) \quad n^i(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 4.67 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$= \frac{C_o^i + \alpha p^i(\text{gás}) V^i(\text{gás})}{M(\text{H}_2\text{O})}$$

$$C_o = 0.02304 \text{ g dm}^{-3}$$

$$\alpha = 0.0007896 \text{ g dm}^{-3} \text{ MPa}^{-1}$$

Os valores de C_o e α foram retirados da referência [117]. O número de moles de água líquida é obtido por diferença:

$$(35) \quad n^i(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 0.55172 \text{ mol}$$

$$= n^i(\text{H}_2\text{O}, \text{tot}) - n^i(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

A equação $pV = nRT[1 - (890 - 11.3t)10^{-6} p]$, onde t representa a temperatura em $^{\circ}\text{C}$, é aplicável ao O_2 entre 2.03 e 4.05 MPa com uma precisão aceitável [117]. Como se admite que o comportamento pVT do N_2 é idêntico ao do O_2 e como a quantidade de água presente é demasiado pequena para provocar alterações nesse comportamento, usa-se a equação anterior para calcular o número de moles da mistura gasosa total ($\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$), $n^i(\text{gás})$:

$$(36) \quad n^i(\text{gás}) = 0.47651 \text{ mol}$$

$$= \frac{p^i(\text{gás}) V^i(\text{gás})}{RT_h [1 - (890 - 11.3t_h)10^{-6} p^i(\text{gás})]}$$

$$R = 0.008314 \text{ MPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

O número de moles de $O_2 + N_2$ dissolvidas na solução de As_2O_3 é calculado nas duas alíneas seguintes:

$$(37) K_2^{*i}(O_2) = 0.011449 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MPa}^{-1}$$

Usa-se como aproximação a solubilidade do O_2 em água pura, $K_2^{*i}(O_2)$, obtida por interpolação a partir dos dados de Hubbard et al. [117].

$$(38) n_2^i(O_2 + N_2, \text{sln}) = 4.06 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$= K_2^{*i} V_2^i(\text{sln}) [p_2^i(\text{gás}) - p_2^i(H_2O, g)]$$

Tomou-se $p_2^i(H_2O) = 0.00304 \text{ MPa}$ a 298.15 K [117].

Finalmente, calcula-se por diferença o número total de moles de $O_2 + N_2$:

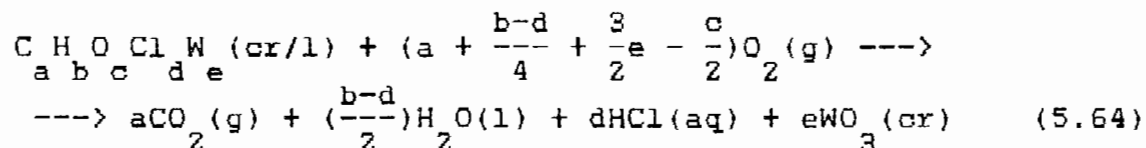
$$(39) n_2^i(O_2 + N_2, \text{tot}) = 0.47645 \text{ mol}$$

$$= n_2^i(\text{gás}) - n_2^i(H_2O, g) + n_2^i(N_2 + O_2, \text{sln})$$

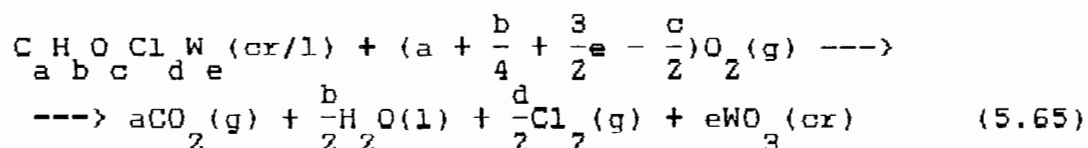
Estado final

As alíneas (40) a (73) referem-se aos compostos presentes no interior da bomba no estado final e à respectiva

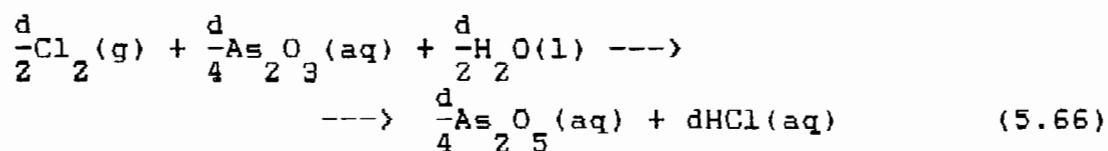
distribuição pelas fases sólida, líquida e gasosa. Grande parte da substância reagiu com o oxigênio de acordo com a equação global:



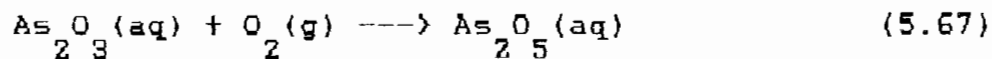
Porém, cerca de 30% do conteúdo inicial em cloro foi convertido em Cl_2 :



Este foi por sua vez reduzido a Cl^- pelo As_2O_3 existente em solução:

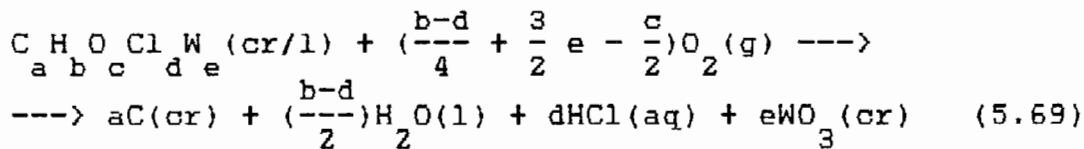
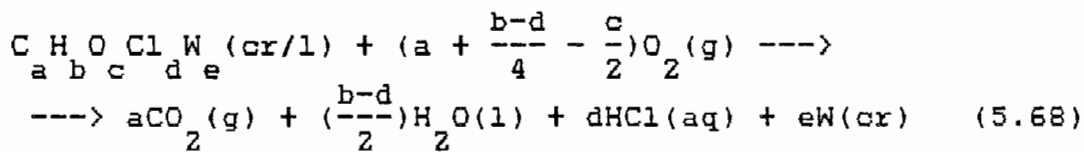


Note-se que a soma de (5.65) e (5.66) é igual à soma de (5.64) com $d/4$ vezes a seguinte equação:

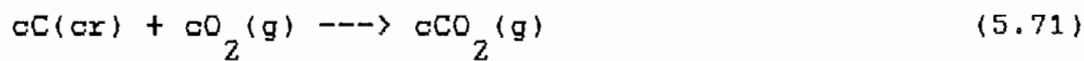
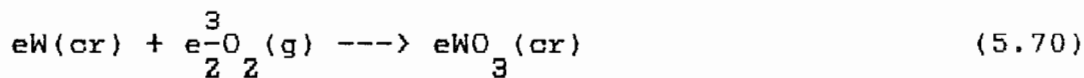


Consequentemente, pode admitir-se que todo o cloro reagiu de acordo com a equação (5.64) e que todo o óxido arsenioso reagiu segundo a equação (5.67).

A combustão incompleta da substância gera tungsténio metálico e carbono:

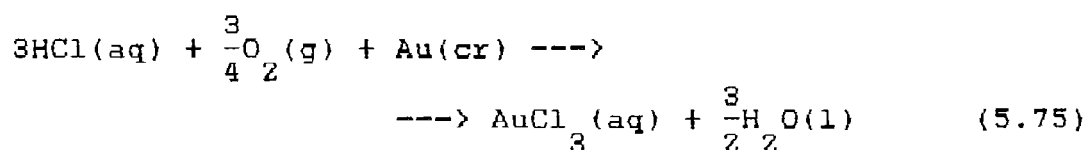
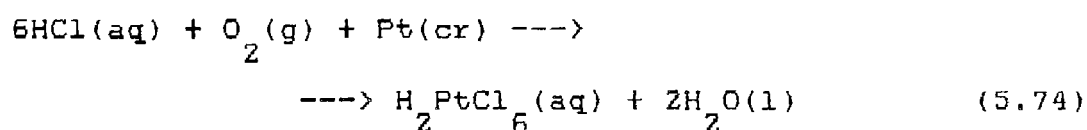
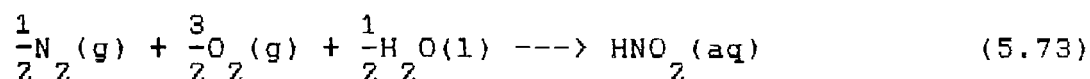
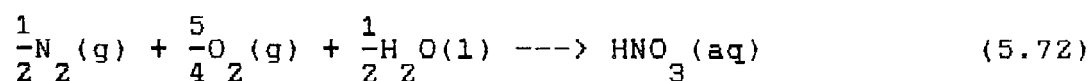


As duas reacções anteriores obtêm-se subtraindo à equação (5.64) as seguintes equações:



Assim, a correcção à formação de tungsténio e carbono pode ser efectuada subtraindo à energia de combustão medida experimentalmente a variação de energia interna associada aos processos (5.70) e (5.71).

Para além das reacções apresentadas são também possíveis as seguintes reacções secundárias:



De todas estas, apenas a primeira foi considerada. A formação de óxido nitroso, H_2PtCl_6 e $AuCl_3$, é geralmente insignificante. Para além disso, os verdadeiros estados de oxidação da platina e do ouro (o ouro existe em algumas peças da bomba de combustão) em solução não são perfeitamente conhecidos. No entanto, experiências realizadas por diversos autores sugerem como predominantes as formas H_2PtCl_6 e $AuCl_3$ [205].

Com base na descrição anterior pode concluir-se que a solução final contém, para além dos gases, As_2O_3 , As_2O_5 , HCl e

HNO₃. Existem também precipitados WO₃, tungstênio metálico e carbono. Todas estas espécies foram doseadas por volumetria ou gravimetria.

$$(40) \quad n^f(C, cr) = 6.16 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$= m(C)/12.011 = 0.000074/12.011$$

$$(41) \quad n^f(W, cr) = 3.75 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$= m(W)/183.85 = 0.000689/183.85$$

$$(42) \quad n^f(WO_3, cr) = e - n^f(W) = 5.19 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$(43) \quad n^f(HNO_3) = 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$(44) \quad n^f(As_2O_3) = 4.9 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$(45) \quad n^f(As_2O_5) = 9.3 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$= n^i(As_2O_3) - n^f(As_2O_3)$$

$$(46) \quad n^f(HCl) = d = 0.0010450 \text{ mol}$$

$$(47) \quad n^f(H_2O, l) = 0.58039 \text{ mol}$$

$$= n^i(H_2O, tot) + \left(\frac{b-d}{2}\right) - \frac{1}{2} n^f(HNO_3) - n^f(H_2O, g)$$

O termo final da equação anterior não é conhecido nesta fase do cálculo. Porém, é normalmente aceitável substituir $n^f(H_2O, g)$ por $n^i(H_2O, g)$. A validade desta aproximação pode ser confirmada na alínea (73).

A massa da solução é obtida somando as massa dos constituintes:

$$\begin{aligned}
 (48) \quad m^f(\text{sln}) &= 10.630 \text{ g} \\
 &= 18.0152n^f(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + 197.84n^f(\text{As}_2\text{O}_3, \text{aq}) \\
 &\quad + 229.84n^f(\text{As}_2\text{O}_5, \text{aq}) + 34.4609n^f(\text{HCl}, \text{aq}) \\
 &\quad + 63.0731n^f(\text{HNO}_3, \text{aq})
 \end{aligned}$$

As percentagens em peso, w , de As_2O_3 , As_2O_5 e HCl , a densidade da solução, $\rho^f(\text{sln})$, [96] e o volume final da solução, $V^f(\text{sln})$, são calculados nas alíneas (49) a (53):

$$\begin{aligned}
 (49) \quad w(\text{As}_2\text{O}_3) &= 0.009120 \\
 &= 197.84n^f(\text{As}_2\text{O}_3)/m^f(\text{sln})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (50) \quad w(\text{As}_2\text{O}_5) &= 0.002011 \\
 &= 229.84n^f(\text{As}_2\text{O}_5)/m^f(\text{sln})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (51) \quad w(\text{HCl}) &= 0.003388 \\
 &= 34.4609n^f(\text{HCl})/m^f(\text{sln})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (52) \quad \rho^f(\text{sln}) &= 1.0084 \text{ g cm}^{-3} \\
 &= 0.99707 + 0.803w(\text{As}_2\text{O}_3) + 0.802w(\text{As}_2\text{O}_5) + 0.71w(\text{HCl})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (53) \quad V^f(\text{sln}) &= 0.01054 \text{ dm}^3 \\
 &= m^f(\text{sln})/1000\rho^f(\text{sln})
 \end{aligned}$$

A razão entre o número de moles de água e HCl em solução é obtido na alínea seguinte:

$$(54) \quad n^f(\text{H}_2\text{O}, l) / n^f(\text{HCl}) \quad 555.4$$

O volume final de gás é obtido por diferença:

$$(55) \quad V^f(\text{gás}) = 0.326 \text{ dm}^3$$

$$= V(\text{bomba}) - V^f(\text{sln}) - V^f(\text{WO}_3) - V^f(\text{W}) - V^f(\text{C}) - V^f(\text{Pt})$$

$$\rho(\text{WO}_3) = 7.16 \text{ g cm}^{-3}; \quad \rho(\text{W}) = 19.35 \text{ g cm}^{-3}; \quad \rho(\text{C}) = 2 \text{ g cm}^{-3} \quad [206]$$

O número de moles de CO_2 produzidos na combustão é calculado pela estequiometria da reacção. Desconta-se a quantidade de carbono formada:

$$(56) \quad n^f(\text{CO}_2, \text{tot}) = a - n^f(\text{C}) \quad 0.033582 \text{ mol}$$

A constante de solubilidade do CO_2 , $K(\text{CO}_2)$, é definida como o número de moles de CO_2 dissolvidos em 1 dm^3 de solução quando a fugacidade é unitária. $K(\text{CO}_2)$ foi obtida pela seguinte equação [96]:

$$(57) \quad K(\text{CO}_2) = 0.330841 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MPa}^{-1}$$

$$= 0.339508 - 547.832[0.0139605n^f(\text{As}_2\text{O}_3) + 0.0098745n^f(\text{As}_2\text{O}_5) + 0.001362n^f(\text{HCl})] / n^f(\text{H}_2\text{O}, l)$$

Para calcular o número de moles de CO_2 existentes em solução é necessário ter em conta a fugacidade do dióxido de carbono em presença de O_2 e a pressão total sobre a fase aquosa. Vulgarmente tratam-se o CO_2 e o O_2 como gases ideais e usa-se uma constante de solubilidade fictícia, $K^*(\text{CO}_2)$, que inclui as correcções à fugacidade e à pressão total. A constante de solubilidade fictícia obtém-se multiplicando $K(\text{CO}_2)$ por um factor $D(\text{CO}_2)$. Os valores de $D(\text{CO}_2)$ em função da temperatura (em $^\circ\text{C}$), da pressão final do gás (em atm) e da fracção molar de CO_2 encontram-se tabelados na referência [117]. Nesta fase do cálculo é pois necessário estimar $p^f(\text{gás})$ e $x(\text{CO}_2)$:

$$x(\text{CO}_2) = \frac{n^f(\text{CO}_2)}{n^i(\text{gás}) - b/4 - d/2} = 0.0727$$

$$p^f(\text{gás}) = p^i(\text{gás}) \frac{n^i(\text{gás}) - b/4 - d/2}{n^i(\text{gás})} = 33.9 \text{ atm} = 3.43 \text{ MPa}$$

A validade destas estimativas pode ser confirmada nas alíneas (69) e (71). O valor de $D(\text{CO}_2)$ a 298.15 K, obtido por interpolação a partir dos dados da referência [117], é:

$$(58) D(\text{CO}_2) \quad 0.843$$

e conseqüentemente:

$$(59) K^*(\text{CO}_2) = D(\text{CO}_2)K(\text{CO}_2) \quad 0.278899 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MPa}^{-1}$$

$$(60) n^f(\text{CO}_2, \text{sln}) = 0.000734 \text{ mol}$$

$$= \frac{RT_h K^*(\text{CO}_2) V^f(\text{sln}) / V^f(\text{gás})}{1 + RT_h K^*(\text{CO}_2) V^f(\text{sln}) / V^f(\text{gás})} n^f(\text{CO}_2)$$

$$R = 0.008314 \text{ MPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

O número de moles de CO_2 no estado gasoso é calculado por diferença:

$$(61) n^f(\text{CO}_2, \text{g}) = n^f(\text{CO}_2, \text{tot}) - n^f(\text{CO}_2, \text{sln}) \quad 0.032848 \text{ mol}$$

Seguidamente obtém-se o número total de moles de $\text{O}_2 + \text{N}_2$:

$$(62) n^f(\text{O}_2 + \text{N}_2, \text{tot}) = 0.42701 \text{ mol}$$

$$= n^i(\text{O}_2 + \text{N}_2, \text{tot}) - (a+b/4-c/2+3d/2)n(\text{sub})$$

$$- \frac{7}{4} n^f(\text{HNO}_3) - n^f(\text{As}_2\text{O}_5)$$

A solubilidade do O_2 na solução final é calculada com base na equação abaixo indicada. Esta equação aplica-se a 298.15 K e

foi deduzida [96] com base nos dados de Geffken [207]. Os efeitos de As_2O_3 e As_2O_5 são desprezados:

$$(63) K^f(O_2) = 0.012348 \text{ mol dm}^3 \text{ MPa}^{-1}$$

$$= 0.0124354 - 0.0008784 \frac{n^f(\text{HCl})}{V^f(\text{sln})}$$

A solubilidade de $O_2 + N_2$ na solução final é calculada por um processo idêntico ao usado para o CO_2 . O valor de $D(O_2)$ foi obtido por interpolação a partir dos dados da referência [117]:

$$(64) D(O_2) = 0.914$$

$$(65) K^*(O_2) = D(O_2)K(O_2) = 0.011286 \text{ mol dm}^3 \text{ MPa}^{-1}$$

$$(66) n^f(O_2 + N_2, \text{sln}) = 3.86 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$= \frac{RT K_h^* V^f(\text{sln}) / V^f(\text{gás})}{1 + RT K_h^* V^f(\text{sln}) / V^f(\text{gás})} n^f(O_2 + N_2, \text{tot})$$

$$R = 0.008314 \text{ MPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

A quantidade de $O_2 + N_2$ na fase gasosa é calculada por diferença:

$$(67) n^f(O_2 + N_2, \text{g}) = 0.42662 \text{ mol}$$

$$= n^f(O_2 + N_2, \text{tot}) - n^f(O_2 + N_2, \text{sln})$$

O passo seguinte é o cálculo do número de moles da mistura gasosa. Tal como na alínea (40) substitui-se $n^f(\text{H}_2\text{O},\text{g})$ por $n^i(\text{H}_2\text{O},\text{g})$:

$$(68) \quad n^f(\text{gás}) = 0.45994 \text{ mol}$$

$$= n^f(\text{O}_2 + \text{N}_2, \text{g}) + n^f(\text{CO}_2, \text{g}) + n^i(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

As alíneas (69) a (71) referem-se ao cálculo da pressão final da mistura gasosa. Washburn [204] apresenta uma expressão para a grandeza μ que figura na equação de estado $pV = nRT(1 - \mu P)$. Esta equação aplica-se estritamente a 293.15 K mas pode ser usada a 298.15 K sem perda de precisão apreciável [117]:

$$(69) \quad x(\text{CO}_2) = \frac{n^f(\text{CO}_2, \text{g})}{n^f(\text{gás})} = 0.07301 \text{ mol}$$

$$(70) \quad \mu^f(\text{gás}) = 7.54 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$$

$$= \mu(\text{O}_2) \{1 + 3.21x(\text{CO}_2) [1 + 1.33x(\text{CO}_2)]\}$$

sendo ($t_h = 25^\circ \text{C}$):

$$\mu(\text{O}_2) = (890 - 11.3t_h) 9.86943 \times 10^{-6}$$

$$= 0.005996 \text{ MPa}^{-1}$$

$$(71) \quad p^f(\text{gás}) = 3.41 \text{ MPa}$$

$$= \frac{1}{V^f(\text{gás}) / [RT_h n^f(\text{gás})] + \mu^f(\text{gás})}$$

Como se vê, as estimativas de $x(\text{CO}_2)$ e p^f (gás) realizadas na alínea (58) são aceitáveis.

O número de moles de H_2O no estado de vapor é calculado nas duas alíneas seguintes:

$$(72) \quad g^f = 0.9950$$

$$= 1 - 0.14w(\text{As}_2\text{O}_3) - 0.15w(\text{As}_2\text{O}_5) - 1.00w(\text{HCl})$$

sendo g^f a razão entre a pressão de vapor da água sobre uma solução de As_2O_3 e sobre água pura. A equação anterior [96] baseia-se em dados retirados das referências [208] e [209].

$$(73) \quad n^f(\text{H}_2\text{O}, g) = 4.81 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$= g^f \left\{ C_o + [\alpha(\text{O}_2)(1-x(\text{CO}_2)) + \alpha(\text{CO}_2)x(\text{CO}_2)] \frac{p^f(\text{gás})}{0.101323} \right\} \frac{V^f(\text{gás})}{M(\text{H}_2\text{O})}$$

Os valores $C_o = 0.02304$, $\alpha(\text{O}_2) = 8 \times 10^{-5}$ e $\alpha(\text{CO}_2) = 4.8 \times 10^{-4}$ foram retirados da referência [117].

Factores energéticos e dados calorimétricos:

A descrição dos estados inicial e final terminou na alínea (73). Antes de principiar o cálculo das correcções energéticas

é costume listar uma série de quantidades características da experiência ou da substância em causa. As primeiras destas quantidades são os valores de $(\delta U/\delta p)_T$ para os componentes da substância, para os sólidos existentes no estado final e para as soluções inicial e final. A grandeza em causa pode ser expressa pela igualdade:

$$\left(\frac{\delta U}{\delta p}\right)_T = -T\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p - p\left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_T$$

mas, conforme foi apontado por Washburn [204], no caso de sólidos e líquidos é aceitável substituir $(\delta U/\delta p)_T$ por $-T(\delta V/\delta T)_p$. Para o exemplo numérico em causa:

| | |
|---|---|
| (74) $(\delta U/\delta p)'_T = -T'_h (\delta V/\delta T)'_p$ | $-0.10 \text{ J g}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ |
| $(\delta U/\delta p)''_T = -T''_h (\delta V/\delta T)''_p$ | $-0.25 \text{ J g}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ |
| $(\delta U/\delta p)'''_T = -T'''_h (\delta V/\delta T)'''_p$ | $-0.289 \text{ J g}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ |
| $(\delta U/\delta p)_T (W, cr) = -T_h (\delta V/\delta T)_p$ | $-2.1 \times 10^{-4} \text{ J g}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ |
| $(\delta U/\delta p)_T (WO_3, cr) = -T_h (\delta V/\delta T)_p$ | $-1.3 \times 10^{-3} \text{ J g}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ |
| $(\delta U/\delta p)_T (C, cr) = -T_h (\delta V/\delta T)_p$ | $-3.5 \times 10^{-3} \text{ J g}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ |

O valor referente ao $W(Cp) \frac{Cl_2}{2} \frac{Cl_2}{2}$ foi estimado e representa apenas a ordem de grandeza habitualmente encontrada para $T(\delta V/\delta T)_p$ em compostos orgânicos e organometálicos. Os dados

para o óleo e para o rastilho foram retirados da referência [117]. Os valores relativos ao W, WO_3 e C foram calculados da seguinte forma: Partindo do coeficiente de expansão linear, $\alpha(W) = 4.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ [206], $\alpha(C) = 7.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ [121] e $\alpha(WO_3) = 10^{-5}$ (estimado com base nos valores existentes na literatura para outros óxidos) achou-se o coeficiente de expansão em volume $\beta = 3\alpha$ [206]. β é dado por: $V_t = V_o + V_o \beta t$, sendo V_o o volume da substância a $0^\circ C$ e V o volume à temperatura $t(^\circ C)$, o qual se pode obter com base na densidade ($\rho(W) = 19.35 g cm^{-3}$; $\rho(WO_3) = 7.16 g cm^{-3}$ e $\rho(C) = 2 g cm^{-3}$ [206]). Uma vez calculado $(\delta V / \delta T)_p = V_o \beta$ em $dm^3 g^{-1} K^{-1}$, pode obter-se $(\delta U / \delta p)_T = (24.22 \times 4.184 / 0.101323) T_h (\delta V / \delta T)_p$ em $J g^{-1} MPa^{-1}$:

$$(75) \quad (\delta U / \delta p)_T^i (sln) = -T_h (\delta V / \delta T)_p^i (sln) \quad -0.0710 J g^{-1} MPa^{-1}$$

$$(\delta U / \delta p)_T^f (sln) = -T_h (\delta V / \delta T)_p^f (sln) \quad -0.0764 J g^{-1} MPa^{-1}$$

Os dados anteriores foram retirados da referência [96].

$$(76) \quad \Delta_{sln}^i U_m^i(O_2) \quad -9204.8 J mol^{-1}$$

A entalpia de dissolução de O_2 numa solução de As_2O_3 não se encontra publicada. Por isso adoptou-se o valor correspondente para a água pura [117,125].

$$(77) \Delta_{\text{sln m}} U^f(\text{O}_2) = -8984.5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -9204.8 + 2217.5n^f(\text{HCl})/V^f(\text{sln})$$

Esta equação [117] baseia-se na solubilidade do O_2 em $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ a 15 e 25°C [207].

$$(78) \Delta_{\text{sln m}} U^f(\text{CO}_2) = -17049.5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -17092 + 232.2[71.88n^f(\text{As}_2\text{O}_3) + 586.5n^f(\text{As}_2\text{O}_5) + 15.7n^f(\text{HCl})]/n^f(\text{H}_2\text{O},1)$$

Esta expressão [117] baseia-se nos dados de Robb e Zimmer [210] para a entalpia de dissolução do CO_2 em soluções de $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_5 + \text{HCl}$ relativamente à água pura.

$$(79) \Delta_{\text{dil m}} U(\text{HCl}) = -20.92 \text{ J mol}^{-1}$$

A entalpia de diluição do HCl desde $n^f(\text{H}_2\text{O},1)/n^f(\text{HCl}) = 555.4$ até 600 foi retirada da referência [125].

$$(80) \Delta_{\text{dil m}} U(\text{HNO}_3) = 117.152 \text{ J mol}^{-1}$$

A entalpia de diluição do HNO_3 desde $n^f(\text{H}_2\text{O}, l)/n^f(\text{HNO}_3) = 1813.7$ até 560.7 (solução 0.1M) foi retirada da referência [125].

$$(81) \Delta_{\text{dil m}} U(\text{As}_2\text{O}_3)$$

Este termo é desprezável

$$(82) \Delta_{\text{dec m}} U(\text{As}_2\text{O}_3) = 320991 \text{ J mol}^{-1} \\ = 319950.48 + 79.20312 / \{0.0056 + [\gamma(\text{H}^+)]^2 c(\text{H}^+)\}$$

$$\text{sendo: } c(\text{H}^+) = [n^f(\text{HCl}) + n^f(\text{HNO}_3)] / V^f (\text{sln})$$

$$\gamma(\text{H}^+) = \exp\left\{-1.1513 \frac{[c(\text{H}^+)]^{1/2}}{1 + [c(\text{H}^+)]^{1/2}}\right\}$$

$$(83) \Delta_c U^{\circ}(\text{óleo}) = -45947.0 \text{ J g}^{-1}$$

$$(84) \Delta_c U^{\circ}(\text{rast}) = -16250 \text{ J g}^{-1}$$

As três alíneas seguintes tratam do equivalente energético do calorímetro. Por definição, o equivalente energético do calorímetro é a quantidade de energia que é necessário fornecer-lhe, nas condições da experiência calorimétrica, para que a sua temperatura varie de um grau. É habitual dividi-lo em três parcelas. A primeira, ϵ° , refere-se a todo o sistema menos o conteúdo da bomba e as partes intermutáveis (como o cadinho,

o anel de suporte, etc); esta parcela não varia do estado inicial para o final e, no caso presente, foi determinada por calibração com ácido benzóico. As restantes parcelas, ϵ_c^i e ϵ_c^f , estão associados aos conteúdos da bomba nos estados inicial e final e podem ser calculados a partir das capacidades caloríficas de cada um dos componentes. Considera-se que o volume da fase gasosa é constante, já que a expansão térmica da bomba e das fases condensadas, bem como a vaporização da água são insignificantes. Analogamente, admite-se que as fases condensadas se encontram a pressão constante, pois a variação da pressão durante a experiência é desprezável.

$$(85) \quad \epsilon^o = 20695.1 \text{ J K}^{-1}$$

$$(86) \quad \epsilon_c^i = 54.8 \text{ J K}^{-1}$$

$$= C_v^i(O_2)_n(O_2+N_2, \text{tot}) + Bn^i(H_2O, g) + C_p[W(Cp)_2Cl_2]m' + C_p(\text{óleo})m'' + C_p(\text{rast})m''' + C_p(\text{Pt})m(\text{Pt}) + A^i V^i(\text{sln})p^i(\text{sln})$$

$$C_v^i(O_2) = 21.154 \text{ J mol}^{-1} \text{ [211]}; B = 2301.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ [211]};$$

$$C_p[W(Cp)_2Cl_2] = 0.645 \text{ J g}^{-1} \text{ estimado pela regra de Koopp [121]};$$

$$C_p(\text{óleo}) = 2.22 \text{ J g}^{-1} \text{ [117]}; C_p(\text{rast}) = 1.7 \text{ J g}^{-1}$$

$$\text{[117]} \text{ e } C_p(\text{Pt}) = 0.133 \text{ J g}^{-1} \text{ [211]}. \text{ Para calcular } A^i \text{ usou-}$$

-se a seguinte expressão [96]:

$$A^i = 4.171 - 0.736 n^i(As_2O_3) V^i(\text{sln}) = 4.128 \text{ J g}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 (87) \quad \frac{f}{c} &= 55.8 \text{ J K}^{-1} \\
 &= C_v(O_2)n(O_2+N_2, \text{tot}) + C_v(CO_2)n(CO_2, \text{tot}) + Bn(H_2O, g) \\
 &\quad + C_p(WO_3)n(WO_3) + C_p(W)n(W) + C_p(C)n(C) \\
 &\quad + A [m(\text{sln}) + M(H_2O)n(H_2O, g)] + C_p(Pt)m(Pt) \\
 C_v(CO_2) &= 30.34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ [117]}; C_p(WO_3) = 73.76 \text{ J mol}^{-1} \\
 \text{K}^{-1} \text{ [125]}; C_p(W) &= 24.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ [125]}; C_p(C) = 8.527 \\
 \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ [125]}. &
 \end{aligned}$$

Para calcular A^f usou-se a expressão [96]:

$$\begin{aligned}
 A^f &= 4.171 - [0.238n^f(HCl) + 0.736n^f(As_2O_3) \\
 &\quad + 1.69n^f(As_2O_5)]/V^f(\text{sln}) = 4.098 \text{ J g}^{-1}
 \end{aligned}$$

As três alíneas seguintes listam a temperatura inicial, T_i , (quando se dá a ignição) e a temperatura final, T_f , (quando termina o período principal) do fenómeno em estudo e o valor da correcção, ΔT , que é necessário aplicar à variação de temperatura observada para ter em conta o calor trocado entre o calorímetro e a vizinhança (ver Apêndice 5.2)

$$(88) \quad T_i = 296.246754 \text{ K}$$

$$(89) \quad T_f = 297.351632 \text{ K}$$

$$(90) \quad \Delta T = 0.070379 \text{ K}$$

Variações de energia interna

Esta secção trata das variações de energia que é necessário considerar para obter a energia de combustão do $W(Cp) \frac{Cl}{2} \frac{2}{2}$ no estado padrão. Supõe-se que a reacção de combustão ocorre por passos e calcula-se a variação de energia relativa a cada um deles. As Figuras 5.2 e 5.3 mostram o esquema geral das correcções de Washburn.

Passo 1: $n^i \frac{(H_2O, g)}{2}$ moles de H_2O líquida no seu estado padrão a 298.15 K são descomprimidas desde 10^5 Pa até à pressão de saturação a 298.15 K, $p_{sat} \frac{(H_2O)}{2}$, vaporizadas e finalmente descomprimidas até à pressão nula. A variação de energia correspondente é:

$$n^i \frac{(H_2O, g)}{2} \left\{ [\Delta U \frac{(H_2O, l)}{2}]_{10^5 \text{ Pa}}^{p_{sat} \frac{(H_2O)}{2}} + \Delta U_{vap}^o \frac{(H_2O)}{2} \right. \\ \left. + [\Delta U \frac{(H_2O, g)}{2}]_{p_{sat} \frac{(H_2O)}{2}}^{10^5 \text{ Pa}} \right\}$$

Os dois termos de descompressão são desprezáveis.

Consequentemente:

$$(91) \Delta U_{vap}^i \frac{(H_2O)}{2} = \Delta U_{vap}^o \frac{(H_2O)}{2} n^i \frac{(H_2O, g)}{2} \quad 19.39 \text{ J}$$

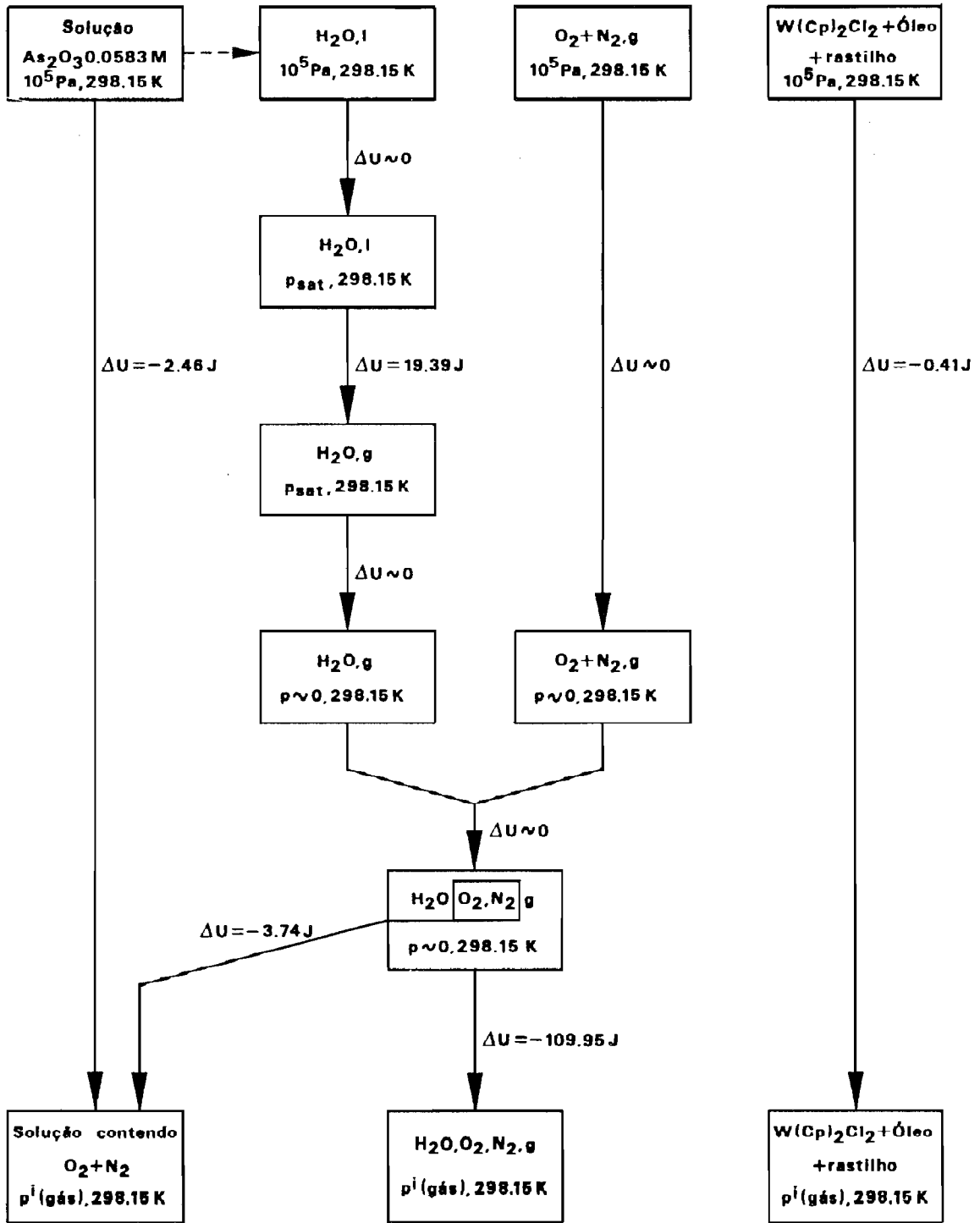


Figura 5.2 - Correções de Washburn para o estado inicial

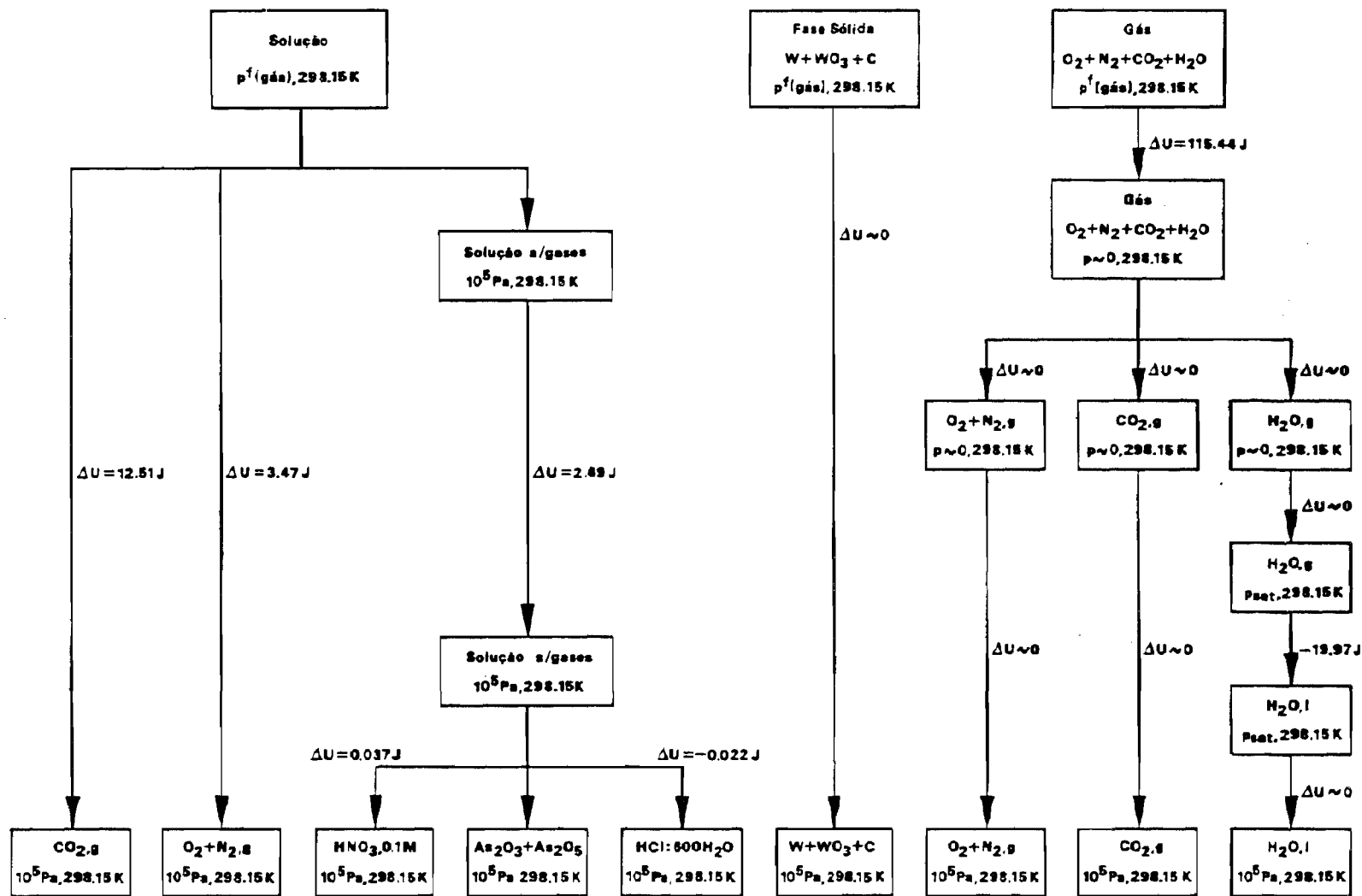


Figura 5.3 - Correções de Washburn para o estado final

$$\Delta_{\text{vap m}} U^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 41514 \text{ J mol}^{-1} \quad [125]$$

Passo 2: $[a+(b-d)/4+3e/2-c/2]n(\text{sub})$ moles de O_2 no estado de gás perfeito a 298.15 K são descomprimidas desde 10^5 Pa até à pressão nula.

Passo 3: O oxigénio do passo 2 mistura-se com $n^i(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ moles de H_2O e $n^i(\text{O}_2 + \text{N}_2, \text{tot}) - [a+(b-d)/4+3e/2-c/2]n(\text{sub})$ moles de O_2 em excesso e com N_2 à pressão zero a 298.15 K. Os passos 2 e 3 não envolvem variações de energia interna pois referem-se a misturas de gases perfeitos.

Passo 4: A solução e $n(\text{sub})$ moles da substância nos respectivos estados padrão são colocadas na bomba a 298.15 K. Este passo também não envolve qualquer variação de energia interna.

Passo 5: A solução é comprimida até $p^i(\text{gás})$. Para a gama de pressão em causa pode admitir-se que $(\delta U/\delta p)_T$ é constante:

$$(92) \quad [\Delta U^i(\text{sln})]_{p^i(\text{gás})}^{10^5 \text{ Pa}} = -2.46 \text{ J}$$

$$= (\delta U/\delta p)_T V^i(\text{sln}) \rho^i(\text{sln}) [p^i(\text{gás}) - 10^5 \text{ Pa}]$$

Passo 6: A substância é comprimida até p^i (gás):

$$\begin{aligned}
 (93) \quad [\Delta U^i(\text{sub})]_{10^5 \text{ Pa}}^{p^i(\text{gás})} &= -0.41 \text{ J} \\
 &= [m'(\delta U/\delta p)_T + m''(\delta U/\delta p)_T] \\
 &\quad + m'''(\delta U/\delta p)_{p^i(\text{gás})} [p^i(\text{gás}) - 10^5 \text{ Pa}]
 \end{aligned}$$

Passo 7: $n^i(O_2 + N_2, \text{sln})$ moles de O_2 e N_2 da mistura proveniente do passo 3 são dissolvidos na solução:

$$(94) \quad \Delta_{\text{sln}} U^i(O_2 + N_2) = \Delta_{\text{sln}} U^i(O_2) n^i(O_2 + N_2, \text{sln}) \quad -3.74 \text{ J}$$

Passo 8: n^i (gás) moles da mistura gasosa $O_2 + N_2 + H_2O$ são comprimidas até a pressão p^i (gás). Admitindo que o efeito da presença de H_2O é desprezável e tratando o N_2 como se fosse O_2 , pode escrever-se que:

$$\begin{aligned}
 (95) \quad [\Delta U^i(\text{gás})]_0^{p^i(\text{gás})} &= -109.95 \text{ J} \\
 &= (\delta U/\delta p)_T(O_2, g) p^i(\text{gás}) n^i(\text{gás})
 \end{aligned}$$

sendo [117] $(\delta U/\delta p)_T(O_2, g) = -65.00 \text{ J mol}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$

Passo 9: Este e os passos seguintes referem-se ao estado final. As fases sólida, líquida e gasosa, são retiradas da bomba e separadas mantendo-se a p^f (gás) e 298.15 K. A variação de energia interna associada a este passo é nula. As alíneas (96) a (100) tratam dos componentes da solução:

Passo 10: O CO_2 dissolvido escapa-se da solução e expande-se até ao seu estado padrão a 298.15 K. A variação de energia correspondente é:

$$\begin{aligned} (96) \quad -\Delta_{\text{sln}} U^f(\text{CO}_2) &= 12.51 \text{ J} \\ &= -\Delta_{\text{sln m}} U^f(\text{CO}_2) n^f(\text{CO}_2, \text{sln}) \end{aligned}$$

Passo 11: A mistura de $\text{O}_2 + \text{N}_2$ é retirada da solução e colocada no seu estado padrão a 298.15 K:

$$\begin{aligned} (97) \quad -\Delta_{\text{sln}} U^f(\text{O}_2 + \text{N}_2) &= 3.47 \text{ J} \\ &= -\Delta_{\text{sln m}} U^f(\text{O}_2) n^f(\text{O}_2) - \Delta_{\text{sln m}} U^f(\text{N}_2) n^f(\text{N}_2, \text{sln}) \end{aligned}$$

Passo 12: A solução, já sem os gases, é descomprimida desde p^f (gás) até 10^5 Pa:

$$(98) [\Delta U^f(\text{sln})]_{p^f(\text{gás})}^{10^5 \text{ Pa}} = 2.69 \text{ J}$$

$$= (\delta U / \delta p)_T V^f(\text{sln}) \rho^f(\text{sln}) [10^5 \text{ Pa} - p^f(\text{gás})]$$

Passo 13: O ácido nítrico é retirado da solução e diluído até uma concentração 0.1M:

$$(99) \Delta_{\text{dil}} U^f(\text{HNO}_3) = 0.037 \text{ J}$$

$$= \Delta_{\text{dil m}} U^f(\text{HNO}_3)_n^f(\text{HNO}_3)$$

Passo 14: O ácido clorídrico é retirado da solução e diluído até que $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{HCl}) = 600$:

$$(100) \Delta_{\text{dil}} U^f(\text{HCl}) = -0.022 \text{ J}$$

$$= \Delta_{\text{dil m}} U^f(\text{HCl})_n^f(\text{HCl})$$

Passo 15: Os sólidos presentes no estado final são descomprimidos desde $p^f(\text{gás})$ até 10^5 Pa

$$(101) [\Delta U^f(\text{W} + \text{WO}_3 + \text{C})]_{p^f(\text{gás})}^{10^5 \text{ Pa}} = 0$$

$$= (\delta U / \delta p)_T (\text{W, cr})_m^f(\text{W, cr}) + (\delta U / \delta p)_T (\text{WO}_3, \text{cr})_m^f(\text{WO}_3, \text{cr})$$

$$+ (\delta U/\delta p)_T (C,cr)_m^f (C,cr)[10^{-5} p^f (\text{gás})]$$

Atendendo às massas e aos valores de $(\delta U/\delta p)_T$ envolvidos no cálculo, pode concluir-se que esta parcela é desprezável.

Passo 16: A mistura gasosa $O_2 + N_2 + CO_2 + H_2O$ expande-se até $p = 0$. A variação de energia associada a este processo é calculada com base na expressão de Rossini e Frandsen para misturas de $O_2 + CO_2$ [212]:

$$(102) \quad [\Delta U^f (\text{gás})]_{p^f (\text{gás})}^0 = 115.44 \text{ J} \\ = -(\delta U/\delta p)(O_2, g) \{1 + 1.69x(CO_2) + 1.69[x(CO_2)]^2\} p^f (\text{gás}) n^f (\text{gás})$$

Passo 17: O O_2 , N_2 , CO_2 e H_2O são separados e $O_2 + N_2$ e CO_2 são colocados nos respectivos estados padrão. A variação de energia interna correspondente a este passo é aproximadamente nula.

Passo 18: O vapor de água é comprimido até à respectiva pressão de saturação a 298.15 K, condensado e, por último, comprimido até 10^5 Pa. Tal como no passo 1, apenas o termo de vaporização é importante:

$$\begin{aligned}
 (103) \quad \Delta_{\text{cond}} U_2^f(\text{H}_2\text{O}) &= -19.97 \text{ J} \\
 &= -\Delta_{\text{vap}} U_m^o(\text{H}_2\text{O}, l) n_2^f(\text{H}_2\text{O}, g)
 \end{aligned}$$

O valor total das correcções de Washburn é dado pelo somatório das alíneas (91) a (103):

$$(104) \quad \Delta U_{\Sigma} = 17.0 \text{ J}$$

A variação de energia interna associada ao fenómeno global estudado é dada por (excluindo a energia de ignição):

$$(105) \quad \Delta U(\text{IBP}) = -21407.3 \text{ J}$$

$$= [\epsilon_2^o + \Delta m(\text{H}_2\text{O}, l) C_p(\text{H}_2\text{O}, l)] (T_i - T_f + \Delta T) + \epsilon_c^i (T_i - T_h) + \epsilon_c^f (T_h + T_f + \Delta T)$$

onde ΔT representa a correcção que é necessário aplicar à variação de temperatura observada experimentalmente para obter a variação de temperatura correspondente ao mesmo fenómeno realizado em condições adiabáticas; $\Delta m(\text{H}_2\text{O}, l) = -13.3 \text{ g}$ é a diferença entre a massa de água no vaso calorimétrico durante o ensaio (4045.7 g) e durante a calibração (4059.0 g); $C_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

O termo seguinte é a energia de ignição fornecida pela descarga de um condensador com 1281 μF :

$$(106) \Delta_{\text{ign}} U = (V_i^2 - V_f^2)C/2 \quad 1.1 \text{ J}$$

sendo $V_i = 41.5 \text{ V}$ e $V_f = 6.1 \text{ V}$ respectivamente os potenciais a que se encontra o condensador antes e depois da descarga.

As alíneas (107) e (108) referem-se às contribuições energéticas das reacções secundárias, da combustão do rastilho e do óleo auxiliar:

$$(107) \Delta_{\text{dec}} U^f(\text{HNO}_3) = 19.1 \text{ J}$$

$$= \Delta_{\text{dec m}} U^o(\text{HNO}_3)_n^f(\text{HNO}_3)$$

$$\text{sendo } \Delta_{\text{dec m}} U^o(\text{HNO}_3) = 59700 \text{ J mol}^{-1} \quad [116]$$

$$(108) \Delta_{\text{dec}} U^f(\text{As}_2\text{O}_3) = 29.9 \text{ J}$$

$$= \Delta_{\text{dec m}} U^o(\text{As}_2\text{O}_3)_n^f(\text{As}_2\text{O}_5)$$

Os dois termos seguintes são as correcções devidas a formação de tungsténio metálico e de carbono:

$$(109) \Delta U^f(W) = \Delta_{\text{c}} U^o(W)_m(W) \quad -3.1 \text{ J}$$

sendo $\Delta U_c^{\circ}(W) = -4.565 \text{ J g}^{-1}$ [118] a energia associada à formação de $WO_3(cr)$ a partir de $W(cr)$

$$(110) \Delta U_c^f(C) = \Delta U_c^{\circ}(C)m(C) \quad -2.4 \text{ J}$$

sendo $\Delta U_c^{\circ}(C) = -33000 \text{ J g}^{-1}$ [117] a energia de combustão do carbono a CO_2 .

A variação de energia associada à combustão do $W(Cp)_2Cl_2$ obtém-se somando as alíneas (104) a (110) e subtraindo as contribuições do óleo e do rastilho:

$$\begin{aligned} (111) \quad m'' \Delta U_c^{\circ}(\text{óleo}) & \quad -18079.4 \text{ J} \\ (112) \quad m''' \Delta U_c^{\circ}(\text{rast}) & \quad -35.1 \text{ J} \\ (113) \quad m' \Delta U_c^{\circ}[W(Cp)_2Cl_2, cr] & \quad -3231.2 \text{ J} \end{aligned}$$

e consequentemente:

$$(114) \quad \Delta U_c^{\circ}[W(Cp)_2Cl_2, cr] \quad -16064.4 \text{ J g}^{-1}$$

A energia de combustão por mole do $W(Cp)_2Cl_2$ é calculada seguidamente e refere-se à reacção (5.62):

$$(115) \quad \Delta U_{c m}^{\circ}[W(Cp)_2Cl_2, cr] \quad -6183.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A entalpia de combustão é dada por:

$$(116) \Delta H_{c,m}^{\circ} [W(Cp)_2 Cl_2, cr] = -6192.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= \Delta U_{c,m}^{\circ} + \Delta(pV) - \Delta U_{c,m}^{\circ} + \Delta nRT$$

sendo Δn a diferença entre o número de moles dos produtos e dos reagentes gasosos. Neste caso $\Delta n = -3.5 \text{ mol}$ e $\Delta(pV) = -8.7 \text{ kJ}$.

Finalmente, atendendo à estequiometria da reacção (5.62) tem-se que:

$$(117) \Delta H_{f,m}^{\circ} [W(Cp)_2 Cl_2, cr] = -61.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -\Delta H_{c,m}^{\circ} [W(Cp)_2 Cl_2, cr] + 10\Delta H_{f,m}^{\circ} (CO_2, g) + 4\Delta H_{f,m}^{\circ} (H_2O, l)$$

$$+ \Delta H_{f,m}^{\circ} (WO_3, cr) + 2\Delta H_{f,m}^{\circ} [HCl:600H_2O, l] - 13.5\Delta H_{f,m}^{\circ} (O_2, g)$$

sendo: $\Delta H_{f,m}^{\circ} (CO_2, g) = -393.51 \pm 0.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ [38]; $\Delta H_{f,m}^{\circ} (H_2O, l) = -285.83 \pm 0.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ [38]; $\Delta H_{f,m}^{\circ} (WO_3, cr) = -842.91 \pm 0.54 \text{ kJ mol}^{-1}$ [118] e $\Delta H_{f,m}^{\circ} (HCl:600H_2O, l) = -166.5 \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ [116].

5.4 - Valores auxiliaresTabela 5.1 - Entalpias de formação, vaporização ou sublimação^a (kJ mol⁻¹)

| | $\Delta_f H_m^0$ (cr/l) | $\Delta_{\text{sub}} H_m^0$ ou $\Delta_{\text{vap}} H_m^0$ | $\Delta_f H_m^0$ (g) | Ref. |
|------------------------------------|-------------------------|--|----------------------|------|
| H | | | 218.00±0.01 | 20 |
| Ti | | | 469.9±4.2 | 20 |
| Zr | | | 608.8±1.7 | 20 |
| Hf | | | 619.2±4.2 | 20 |
| Mo | | | 658.1±2.1 | 20 |
| W | | | 849.4±4.2 | 20 |
| F | | | 78.99±0.30 | 20 |
| Cl | | | 121.86±0.01 | 20 |
| Br | | | 111.98±0.12 | 20 |
| I | | | 106.84±0.04 | 20 |
| HF | | | -273.30±0.70 | 38 |
| HCl | | | -92.31±0.13 | 38 |
| HBr | | | -26.38±0.17 | 38 |
| HI | | | 26.36±0.80 | 38 |
| TiF ₄ | | | -155.14±4.2 | 213 |
| TiBr ₄ | | | -550.20±5.0 | 213 |
| TiI ₄ | | | -277.3±8.4 | 213 |
| MoF ₆ | | | -155.8±0.8 | 213 |
| WF ₆ | | | -1721.7±1.7 | 213 |
| WBr ₆ | | | -243.1±41.8 | 213 |
| LiI | -270.45 | | | 116 |
| LiC ₂ H ₅ | -71.1±2.1 | | | 20 |
| Li-n-C ₄ H ₉ | -108.7±2.1 | | | 20 |
| NaI | -287.78 | | | 116 |
| NaBH ₄ | -188.61 | | | 116 |
| B ₂ H ₆ | | | 35.6 | 116 |

| | | | | |
|--|-------------------------|----------------------|-------------------------|-----|
| BH ₃ | | | 106.7±41.8 | 213 |
| CO | | | -110.53±0.17 | 38 |
| CH ₃ | | | 146.9±0.6 | 20 |
| CH ₄ | | | -74.5±0.4 | 40 |
| C ₂ H ₄ | | | 52.2±1.2 | 40 |
| C ₂ H ₅ | | | 119±4 | 20 |
| C ₂ H ₆ | | | -84.0±0.2 | 40 |
| C ₃ H ₈ | | | -104.5±0.3 | 40 |
| n-C ₄ H ₉ | | | (74±8) | 20 |
| n-C ₄ H ₁₀ | | | -126.5±0.4 | 40 |
| CBr ₄ | 29.4±3.4 | 54.5±0.7 | | 214 |
| CHBr ₃ | | 42.3±7.0 | (23.8±4.5) | 214 |
| CH ₃ I | -10.3±0.6 | | | 40 |
| i-C ₃ H ₇ I | -75.7±3.9 | | | 40 |
| C ₆ H ₅ C-CC ₆ H ₅ | 312.4±1.0 | 99.9±1.5 (esta tese) | | 40 |
| trans-C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅ | 320.5±1.7 | 93.6±2.8 [133] | | 40 |
| cis-C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅ | 362.8±2.5 | 92.9±0.12 [131] | | 40 |
| C ₆ H ₅ -NH-NH-C ₆ H ₅ | 220.6±4.0 | | | 40 |
| Ti(Cp) ₂ Cl ₂ | -383.2±7.5 | 118.8±2.1 | -264.4±7.2 | 20 |
| Ti(Cp) ₂ I ₂ | -148.4±13.1 | (120±10) | -28.4±16.5 | 20 |
| Ti(Cp) ₂ (CO) ₂ | -295.3±12.9 | 84.2±3.5 | -211.1±13.4 | 20 |
| Zr(Cp) ₂ Cl ₂ | -538.1±2.9 | 105.0±2.1 | -433.1±3.6 | 20 |
| Hf(Cp) ₂ Cl ₂ | -536.0±2.5 | 106.7±2.1 | -429.3±3.3 | 20 |
| Mo(Cp) ₂ H ₂ | 210.3±5.7 | 81.4±1.0 | 291.7±5.8 | 20 |
| Mo(Cp) ₂ Cl ₂ | -95.8±2.5 | (100.4±4.2) | 4.6±4.9 | 20 |
| Mo(Cp) ₂ Br ₂ | 9.7±12.7 | (100.4±4.2) | 110.1±13.4 | 20 |
| Mo(Cp) ₂ I ₂ | 69.8±7.8 | (100.4±4.2) | 170.2±8.9 | 20 |
| Mo(Cp) ₂ (CH ₃) ₂ | 262.4±4.0 | 70.4±4.2 | 332.8±5.8 | 20 |
| W(Cp) ₂ H ₂ | 223.1±8.3 ^b | 84.1±3.9 | 307.2±9.2 ^b | 20 |
| W(Cp) ₂ Br ₂ | 16.4±19.4 ^b | (104.6±4.2) | 121.0±19.8 ^b | 20 |
| W(Cp) ₂ I ₂ | 66.2±110.1 ^b | (104.6±4.2) | 170.8±10.9 ^b | 20 |

^aValores estimados entre parêntesis

^bRecalculados com base no valor de $\Delta_f H_m^0$ [W(Cp)₂Cl₂, cr] determinado na presente tese

Tabela 5.2 - Entropias

| $S_m^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | Ref. |
|---|------|
| 197.556 ± 0.032 | 38 |
| 219.5 | 182 |
| 229.5 | 182 |
| 310.1 | 182 |

Tabela 5.3 - Energias de reorganização dos fragmentos $M(\text{Cp})_2^a$

| | Cp-M-Cp/° | ER ₂ /kJ mol ⁻¹ |
|---|-----------|---------------------------------------|
| Ti(Cp) ₂ Cl ₂ | 130.9 | -11 |
| Ti(Cp) ₂ (C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅) | 133 | -5 |
| Mo(Cp) ₂ H ₂ | 130.5 | -82 |
| Mo(Cp) ₂ Cl ₂ | 145.8 | -16 |
| Mo(Cp) ₂ (CH ₃) ₂ | (135) | -51 |
| Mo(Cp) ₂ (C ₂ H ₄) | (134) | -57 |
| Mo(Cp) ₂ (C ₂ H ₅) ₂ | (135) | -51 |
| Mo(Cp) ₂ (n-C ₄ H ₉) ₂ | 135.2 | -57 |
| Mo(Cp) ₂ (C ₆ H ₅ C-CC ₆ H ₅) | 140.3 | -30 |
| Mo(Cp) ₂ (C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅) | (133) | -62 |
| W(Cp) ₂ H ₂ | (147) | -37 |
| W(Cp) ₂ Cl ₂ | 131.5 | -103 |

^aValores estimados entre parêntesis

- [1] (a) T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature (London)*, 168, 1039 (1951); (b) S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, 632 (1952); (c) G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 100, 273 (1975).
- [2] G.T. Austin, "Shreve's Chemical Process Industries"; 5th ed.; McGraw-Hill: Singapore, 1985.
- [3] "Comprehensive Organometallic Chemistry"; G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E. W. Abel Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1982.
- [4] "New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation"; J. Chatt, L.M. Câmara Pina, R.L. Richards, Eds.; Academic Press: London, 1980.
- [5] (a) J.S. Temple, M. Riedker, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1310 (1982); (b) Y. Horiguchi, E. Nakamura, I. Kuwajina, *J. Org. Chem.*, 51, 4325 (1986); (c) J. Tsuji, XII Int. Conf. on Organomet. Chem., Torino, Italy, 1988
- [6] J.P. Collman, L.S. Hegedus, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry"; University Science Books: Mill Valley, 1980.
- [7] M.L.H. Green, S.R. Marder, M.E. Thompson, J.A. Bandy, D. Bloor, P.V. Kolinsky, R.J. Jones, *Nature*, 330, 360 (1987).

- [8] "Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation"; R.M. Laine Ed.; Nato ASI Series; Martinus Nijhoff: Dordrech, 1988.
- [9] J. Halpern, Pure Appl. Chem., 55, 1059 (1983).
- [10] J.J.R. Fraústo da Silva, "Introdução à Química da Vida"; 2ª ed; Universidade Nova de Lisboa: Lisboa, 1985.
- [11] J.H. Toney, C.P. Brock, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 108, 7263 (1986).
- [12] J.H. Huheey, "Inorganic Chemistry"; 2nd ed.; Harper & Row: New York, 1978.
- [13] F.A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry"; 4th ed.; John Wiley : New York, 1980.
- [14] K.F. Purcell, J.C. Kotz, "Inorganic Chemistry"; Holt-Saunders Int. Ed. : Hong-Kong, 1977.
- [15] G.Pilcher, H.A. Skinner, "The Chemistry of Metal-Carbon Bond"; F.R. Hartley, S. Patai, Eds.; Wiley: New York, 1982; Cap.2.
- [16] J.D. Cox, G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds"; Academic Press: London, 1970.
- [17] G.J. Janz, "Thermodynamic Properties of Organic Compounds-Estimation Methods, Principles and Practice"; Academic Press: London, 1967.
- [18] S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics"; 2nd ed.; John Wiley: New York, 1976.

- [19] H.A. Skinner, Colloques Internationaux du C.N.R.S., 201, 35 (1971).
- [20] J.A. Martinho Simões, G. Pilcher, "Energetics of Organometallic Species", Ellis Horwood: London, a publicar.
- [21] J.A. Connor, Top. Curr. Chem., 71, 71 (1977).
- [22] J.B. Johnson, W.G. Klemper, J. Am. Chem. Soc., 99, 7132 (1977).
- [23] D.M.P. Mingos, "Bonding of Unsaturated Organic Molecules to Transition Metals"; Ref. 3; Vol. 3; Cap. 19.
- [24] (a) C.W. Bauschlicher, Jr., P.S. Bagus, J. Chem. Phys., 81, 5889 (1984); (b) C.W. Bauschlicher, Jr., J. Chem. Phys., 84, 260 (1986); (c) C.W. Bauschlicher, Jr., P.S. Bagus, C.J. Nelin, B.O. Roos, J. Chem. Phys., 85, 354 (1986); (d) C.W. Bauschlicher, Jr., J. Chem. Phys., 84, 872 (1986).
- [25] (a) H.P. Lüthi, P.E.M. Siegbahn, J. Almlöf, J. Phys. Chem., 89, 2156 (1985); (b) M.R.A. Blomberg, U.B. Brandemark, P.E.M. Siegbahn, K.B. Mathisen, G. Karlström, J. Phys. Chem., 89, 2171 (1985).
- [26] T. Ziegler, V. Tschinke, C. Ursenbach, J. Am. Chem. Soc., 109, 4825 (1987).

- [27] E.A. Carter, W.A. Goddard III, J. Am. Chem. Soc., 108, 2180 (1986); J.J. Low, W.A. Goddard III, Organometallics, 5, 609 (1986); J.B. Schilling, W.A. Goddard III, J.L. Beauchamp, J. Phys. Chem., 91, 4470 (1987).
- [28] C. Daniel, M. Bénard, A. Didieu, R. Wiest, A. Veillard, J. Phys. Chem., 88, 4805 (1984).
- [29] J.J. Turner, M.B. Simpson, M. Poliakoff, W.B. Maier II, J. Am. Chem. Soc., 105, 3898 (1983).
- [30] (a) S.P. Nolan, C.D. Hoff, P.O. Stoutland, L.J. Newman, J.M. Buchanan, R.G. Bergman, C.K. Yang, K.S. Peters, J. Am. Chem. Soc., 109, 3143 (1987); (b) T.J. Burkey, M. Majewski, D. Griller, J. Am. Chem. Soc., 108, 2218 (1986).
- [31] W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N.J. Hill, M. Yagupsky, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 533 (1972).
- [32] M.R. Collier, M.F. Lappert, R. Pearce, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 445 (1973).
- [33] P.J. Davidson, M.F. Lappert, R. Pearce, Chem. Rev., 76, 219 (1976).
- [34] T.L. Cottrell, "The Strengths of Chemical Bonds"; 2nd ed.; Butterworths: London, 1958.
- [35] K.F. Lewis, D.M. Golden, G.P. Smith, J. Am. Chem. Soc., 106, 3905 (1984).

- [36] F.A. Cotton, A.K. Fischer, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 800 (1959).
- [37] A.J. Leadbetter, J.E. Spice, *Can. J. Chem.*, 37, 1923 (1959).
- [38] CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn.*, 10, 903 (1978).
- [39] D.L.S. Brown, J.A. Connor, M.L. Leung, M.I. Paz-Andrade, H.A. Skinner, *J. Organomet. Chem.*, 110, 79 (1976).
- [40] J.B. Pedley, J. Rylance, "Sussex-N.P.L. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds"; University of Sussex: Brighton, 1977.
- [41] P.C. Engelking, W.C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5569 (1979).
- [42] J.A. Connor, C.P. Demain, H.A. Skinner, M.T. Zafarani-Moattar, *J. Organometal. Chem.*, 170, 117 (1979).
- [43] A.R. Dias, J.A. Martinho Simões, *Polyhedron*, 7, 1531, (1988)
- [44] I. Tkatchenko, "Synthesis with CO and a Petroleum Product"; Ref. 3; Vol. 8; Cap. 50.
- [45] C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.*, 17, 61 (1979).
- [46] R.G. Pearson, H.W. Walker, H. Mauermann, P.C. Ford, *Inorg. Chem.*, 20, 2741 (1981).
- [47] J. Halpern, *Acc. Chem. Res.*, 15, 238 (1982).

- [48] K.J. Moloy, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 106, 7051 (1984).
- [49] J.A. Connor, M.T. Zafarani-Moattar, J. Bickerton, N.I. El Saied, S. Suradi, R. Carson, G. Al Takhin, H.A. Skinner, Organometallics, 1, 1166 (1982).
- [50] Os valores usados no traçado da Figura 1.1 foram actualizados de acordo com os dados da referência [20]. As energias de dissociação dos complexos de manganês basearam-se em $\Delta H_{f m}^{\circ} [\text{Mn}(\text{CO})_5, \text{g}] = -746 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ de acordo com a escolha feita por Connor et al. [49]. Há uma certa controvérsia quanto ao resultado mais fiável para a entalpia de formação do $\text{Mn}(\text{CO})_5$ [20]. Porém, neste caso, a escolha é irrelevante já que o resultado adoptado afecta $D(\text{Mn}-\text{CHO})$ mas não $\Delta H_{f m}^{\circ} [\text{Mn}(\text{CO})_5 \text{CHO}, \text{g}]$.
- [51] A.R. Dias, J.A. Martinho Simões, C. Teixeira, J. Organometal. Chem., 335, 71 (1987).
- [52] F. Calderazzo, F.A. Cotton, Inorg. Chem., 1, 30 (1962).
- [53] M.L.H. Green, P.J. Knowles, J.C.S. Perkin I, 989 (1973).
- [54] E. Samuel, Bull. Soc. Chim. Fr., 11, 3548 (1966).
- [55] B. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne, J. Organometal. Chem., 101, C24 (1975).
- [56] R.L. Cooper, M.L.H. Green, J. Chem. Soc. (A), 1155 (1967).

- [57] G. Fachinetti, C. Floriani, H. Stoeckli-Evans, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2297 (1977).
- [58] A.R. Dias, C. Romão, J. Organomet. Chem., 233, 223 (1982).
- [59] C. Romão, "Tese de Doutoramento", Instituto Superior Técnico, Lisboa, 1979.
- [60] G. Fochi, C. Floriani, J.C.J. Bart, C. Giunchi, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1515 (1983).
- [61] A. Nakamura, M. Aotake, S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc. 96, 3456 (1974).
- [62] F. Benfield, M.L.H. Green, J. Chem Soc. Dalton Trans., 1324 (1974).
- [63] J.L. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 95, 1838 (1973).
- [64] A. Nakamura, S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc., 94, 1886 (1972).
- [65] A.R. Dias, M.H. Garcia, A.M. Martins, C.I. Pinheiro, C.C. Romão, L.F. Veiros, J. Organometal. Chem., C59, 327 (1987).
- [66] A.I. Vogel "Textbook of Practical Organic Chemistry"; 4th ed.; Longmans, Green and Co.: New York, 1978.
- [67] J.J. Moura Ramos, M. Lemmers, R. Ottinger, M.L. Stien, R. Reisse, J. Chem. Res., Miniprint, 658 (1977).
- [68] G.S. Hartley, J. Chem. Soc., 637 (1938).

- [69] J.A. Martinho Simões, "Tese de Doutoramento", Instituto Superior Técnico, Lisboa, 1980.
- [70] J.C.G. Calado, A.R. Dias, M.E. Minas da Piedade, J.A. Martinho Simões, Rev. Port. Quím., 22, 53 (1980).
- [71] J.S. Chickos, "Molecular Structure and Energetics"; Vol. 2, Physical Measurements; ed. J.F. Liebman and A. Greenberg; V.C.H.: New York, 1987; p. 67.
- [72] G.W. Tomson, "Technique of Organic Chemistry", Vol. I, Part One; 3rd ed.; A. Weissberger Ed.; Interscience: New York, 1965; p. 401.
- [73] R. Cooper, D.R. Stranks, "Technique of Inorganic Chemistry"; Vol. VI; H.B. Joanssen e A. Weissberger Eds.; Interscience: New York, 1966; p. 1.
- [74] "The Characterization of High Temperature Vapors"; J.L. Margrave Ed.; John Wiley: New York, 1967.
- [75] A.S. Carson "Thermochemistry and its Applications to Chemical and Biochemical Systems"; NATO ASI Serie C; M.A.V. Ribeiro da Silva Ed.; Riedel Publishing Company: Dordrecht, 1984.
- [76] (a) R. Sabbah, R. Chastel, M. Laffitte, Thermochemica Acta 5, 117 (1972); (b) L. Malaspina, R. Gigli, G. Bardi, J. Chem. Phys., 59, 387 (1973); (c) C.S. Murata, M. Sakiyama, S. Seki, J. Chem. Thermodynamics, 14, 723 (1982); (d) D.W.

- Brostow, D.M. McEachern, J.A. Valdez, Mater. Chem. Phys., 6, 187 (1981).
- [77] Sobre a equação de Clausius-Clapeyron ver, por exemplo, K.H. Denbigh, "The Principles of Chemical Equilibrium"; 3th ed.; Cambridge University Press: London, 1971.
- [78] M. Knudsen, Ann. Physik, 28, 75 (1909).
- [79] M. Knudsen, Ann. Physik, 28, 999 (1909).
- [80] M. Knudsen, Ann. Physik, 29, 179 (1909).
- [81] R. David, A. Richardt, "Le Vide: Formation et Controle des Couches Minces"; Monographies Dunod: Paris, 1970.
- [82] J.W. Edwards, G.L. Kington, Trans. Faraday Soc., 58, 1323 (1962).
- [83] J.T.S. Andrews, E.F. Westrum, Jr., N. Bjerrum, J. Organometal. Chem., 17, 293 (1969).
- [84] P.J. Van Ekeren, M.H.G. Jacobs, J.C.A. Offringa, A. Schuijff, C.G. de Kruif J. Chem. Phys., 79, 2018 (1983).
- [85] R.C. Paule, J.L. Margrave; Ref. 32; p. 136.
- [86] J.T.S. Andrews, E.F. Westrum Jr., J. Organometal. Chem., 17, 349 (1969).
- [87] M.H.G. Jacobs, P.J. Van Ekeren, C.G. de Kruif, J. Chem. Thermodynamics, 15, 619 (1983).
- [88] "Experimental Thermochemistry"; F.D. Rossini Ed.; Interscience: New York, 1956.

- [89] "Experimental Thermochemistry"; H.A. Skinner Ed.; Vol. II; Interscience: New York, 1962.
- [90] "Experimental Chemical Thermodynamics"; Vol. 1; "Combustion Calorimetry"; S. Sunner, M. Månsson Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1979.
- [91] V.I. Tel'noi, I.B. Rabinovich, Uspekhi Khimii, 46, 1337 (1977).
- [92] J.D. Cox, H.A. Gundry, A.J. Head, Trans. Faraday Soc., 60, 653 (1964).
- [93] A purga destina-se a eliminar, tanto quanto possível, o azoto atmosférico. Durante a combustão este é oxidado a ácido nítrico e a reacção contribui significativamente para a energia de combustão global. O erro no doseamento do HNO_3 formado reflecte-se totalmente na energia de combustão da substância em estudo, uma vez que esta é calculada subtraindo as energias das reacções paralelas à energia de combustão total.
- [94] A.I. Vogel, "Quantitative Inorganic Analysis"; 3th ed.; Longmans, Green and Co.: New York, 1945.
- [95] W.N. Hubbard, D.W. Scott, G. Waddington, J. Phys. Chem., 58, 152 (1954).
- [96] A.T. Hu, G.C. Sinke, M. Månsson, B. Ringnér, J. Chem. Thermodynamics, 4, 283 (1972).

- [97] C.M. Pereira, "Tese de Doutoramento", Instituto Superior Técnico, Lisboa, 1986.
- [98] A.E. van Til, D.C. Johnson, *Thermochimica Acta*, 20, 177 (1977).
- [99] R.J. Irving, I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 18, 195 (1964).
- [100] J.D. Cox, *Pure Appl. Chem.*, 40, 399 (1974).
- [101] S.R. Gunn, *J. Phys. Chem.*, 69, 2902 (1965).
- [102] J.O. Hill, G. öjelund, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodynamics*, 1, 111 (1969).
- [103] S.R. Gunn, *J. Chem. Thermodynamics*, 2, 535 (1970).
- [104] A.P. Brunetti, E.J. Prosen, R.N. Goldberg, *J. Res. Nat. Bureau Stand.*, 77A, 599 (1973).
- [105] D.J. Eatough, J.J. Christensen, R.M. Izatt, *J. Chem. Thermodynamics*, 7, 417 (1975).
- [106] R. Rychly, V. Pekarek, *J. Chem. Thermodynamics*, 9, 391 (1977).
- [107] R.L. Montgomery, R.A. Melaugh, C.-C. Lau, G.H. Meier, H.H. Chan, F.D. Rossini, *J. Chem. Thermodynamics*, 9, 915 (1977).
- [108] C.E. Vanderzee, D.H. Waugh, N.C. Haas, *J. Chem. Thermodynamics*, 13, 1 (1981).
- [109] J.H. Fossum, P.C. Markunas, J.A. Riddick, *Anal. Chem.*, 23, 491 (1951).

- [110] Standards Committee, U.S. Calorimetry Conference, Recommendations for Investigation of THAM as a Reference Substance for Solution Calorimetry, 1967.
- [111] W.D. Good, D.W. Scott, Ref. 55, p. 65.
- [112] S. Sunner, I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 13, 97 (1959).
- [113] (a) A. Mavridis, A. Moustakali-Mavridis, Acta Cryst., B33, 3612 (1977); (b) A.A. Espiritu, J.G. White, Z. Kristallogr., Bd., 147, S.177 (1978).
- [114] K.L. Wolf, H. Weghofer, Z. Physik. Chem., B39, 194 (1938)
- [115] J.S. Chickos, R.S. Annunziata, L.H. Ladon, A.S. Hyman, J.F. Liebman, J. Org. Chem., 51, 4311 (1986); ver também Ref. 24.
- [116] The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, J. Phys. Ref. Data, 11, (1982), Supplement n^o 2.
- [117] W.N. Hubbard, D.W. Scott, G. Waddington, Ref. 88, Cap. 5.
- [118] A.D. Mah, J. Am. Chem. Soc., 81, 1582 (1959).
- [119] K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Forder, S.R. Critchley, B. Denton, G. Rees, Acta Cryst., B30, 2290 (1974).
- [120] A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, I. Bernal, Can. J. Chem., 53, 1622 (1975).
- [121] "Lange's Handbook of Chemistry"; J.A. Dean Ed.; 12th ed.; McGraw-Hill: New York, 1979; Seção 9, p. 171. Pode citar-se como exemplo que a aplicação da regra da Koopp

ao ferroceno deu $C_p(298K) = 197.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ sendo o valor publicado na Ref. 28, $195.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; para o bis-benzenocrómio à mesma temperatura a regra de Koopp prevê $231.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e o valor experimental é $223.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [83].

- [122] F.D. Rossini, Ref. 88, Cap. 14.
- [123] G. Olofsson, Ref. 90, Cap. 6.
- [124] V.I. Tel'noi, I.B. Rabinovich, K.V. Kir'yanov, A.S. Smirnov, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 231, 903 (1976).
- [125] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halow, S.M. Bailey, R.H. Schumm, National Bureau of Standards Technical Notes 270-3, 1968; 274-4, 1969.
- [126] J.C.G. Calado, A.R. Dias, J.A. Martinho Simões, M.A.V. Ribeiro da Silva, Rev. Port. Quím., 21, 129 (1979).
- [127] A.R. Dias, H.P. Diogo, M.E. Minas da Piedade, J.A. Martinho Simões, A.S. Carson, E.H. Jamea, resultados a publicar.
- [128] J.C.J. Bart, I. W. Bassi, G.F. Cerruti, M. Calcaterra, Gazz. Chim. Ital., 110, 423 (1980).
- [129] R. Arnaud, J. Lemaire, Can. J. Chem., 52, 1868 (1974).
- [130] A. Nakamura, K. Doi, K. Tatsumi, S. Otsuka, J. Mol. Catal., 1, 417 (1975/1976).

- [131] F.W. Schulze, H.J. Petrick, H.K. Cammenga, H.Z. Klinge, Z. Physik. Chem. (Munich), 107, 1 (1977).
- [132] G.F. Davies, C. Gilbert, J. Am. Chem. Soc., 63, 1585 (1941).
- [133] A.R. Dias, P.B. Dias, H.P. Diogo, A.M. Galvão, M.E. Minas da Piedade, J.A. Martinho Simões, Organometallics, 6, 1427 (1987).
- [134] E. Wilhelm, R. Batino, Chem. Reviews, 73, 1 (1973).
- [135] Y. Ogata, I. Urasaki, J. Org. Chem., 36, 2164 (1971).
- [136] G. Pilcher, H.A. Skinner, J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 8 (1958).
- [137] J.A. Martinho Simões, Química Nova, 9, 152 (1986).
- [138] D. Cozak, M. Melnik, Coord. Chem. Rev., 74, 53 (1986).
- [139] M.A.A.F.C.T. Carrondo, G.A. Jeffrey, Acta Crystallogr., C39, 42 (1983).
- [140] A.Lopes Vieira, resultados não publicados.
- [141] A.J. Schultz, K.L. Stearley, J.M. Williams, R. Mink, G.D. Stucky, Inorg. Chem., 16, 3303 (1977).
- [142] F.A. Cotton, G.A. Rusholme, J. Am. Chem. Soc., 94, 402 (1972).
- [143] J.L. Calderon, F.A. Cotton, P. Legzdins, J. Am. Chem. Soc., 91, 2528 (1969).

- [144] M.A.A.F.C.T. Carrondo, A.R. Dias, A.M.T.S. Domingos, A.M. Galvão, M.E. Minas da Piedade, C.I. Pinheiro, C.C. Romão, L.F. Vieiros, X Encontro Nacional de Química, Porto, 1987.
- [145] P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, W. Porzio, M. Zocchi, *J.C.S. Dalton. Trans.*, 967 (1983).
- [146] (a) A. De Cian, J. Colin, M. Schappacher, L. Ricard, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1850 (1981); (b) R. Weiss comunicação pessoal.
- [147] M.A.A.F.C.T. Carrondo, P.M. Matias, G.A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.*, C40, 932 (1984).
- [148] M.J. Calhorda, M.A.A.F.C.T. Carrondo, A.R. Dias, A.M.T.S. Domingos, J.A. Martinho Simões, C. Teixeira, *Organometallics*, 5, 660 (1986).
- [149] J.R. Knox, K. Prout, *Acta Crystallogr.*, B25, 2013 (1969).
- [150] T. Debaerdemarker, A. Kotoglu, *Acta Crystallogr.* B29, 2664 (1973).
- [151] B.R. Davies, I. Bernal, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 2, 135 (1972).
- [152] R.H. Forder, I.W. Jefferson, K. Prout, *Acta Crystallogr.*, B31, 618 (1975).
- [153] K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, P. Stauffert, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4440 (1985).

- [154] A.R. Dias, J.A. Martinho Simões, Rev. Port. Quím., 24, 191 (1982).
- [155] M.J. Calhorda, A.R. Dias, A.M. Galvão, J.A. Martinho Simões, J. Organomet. Chem., 307, 167 (1986).
- [156] J.C.G. Calado, A.R. Dias, J.A. Martinho Simões, J. Organometal. Chem., 195, 203 (1980).
- [157] M.J. Calhorda, A.M. Galvão, resultados não publicados.
- [158] A diferença entre a energia de reorganização do fragmento $\text{Mo}(\text{Cp})_2^*$ proveniente de $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{I}$ ($\text{ER} = -82 \text{ kJ mol}^{-1}$) e a energia de reorganização do fragmento $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{I}^*$ (-65 kJ mol^{-1}) deve ser igual a -17 kJ mol^{-1} [155]. Admitiu-se que esta diferença se mantinha para os compostos análogos de tungsténio e, deste modo, $\text{ER}' = -86 \text{ kJ mol}^{-1}$ foi obtida subtraindo -17 kJ mol^{-1} à energia de reorganização do fragmento $\text{W}(\text{Cp})_2^*$ (-103 kJ mol^{-1}).
- [159] A diferença de energia de reorganização entre os fragmentos $\text{Mo}(\text{Cp})_2^*$ proveniente de $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{H}_2$ e $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{H}^*$ é igual a 5 kJ mol^{-1} ; a energia de reorganização do fragmento $\text{W}(\text{Cp})_2^*$ proveniente de $\text{W}(\text{Cp})_2\text{H}_2$ é igual a -37 kJ mol^{-1} . Logo $\text{ER}'' = -37 + 5 = -32 \text{ kJ mol}^{-1}$ [158].
- [160] Admitiu-se para o $\text{W}(\text{Cp})_2\text{I}$ $\text{ER}'_1 = -86 \text{ kJ mol}^{-1}$ e para o $\text{W}(\text{Cp})_2\text{H}$ $\text{ER}'_1 = -32 \text{ kJ mol}^{-1}$ [158].

- [161] A reacção $W(Cp)_2H_2 + i-C_3H_7I$ em tolueno ao refluxo conduz a uma mistura de $W(Cp)_2(H)I$ e $W(Cp)_2I_2$. O $W(Cp)_2(H)I$ pode ser isolado por cromatografia em coluna de Al_2O_3 ácida (A.R. Dias, J.A. Martinho Simões, resultados não publicados).
- [162] J.R. Diltworth, R.L. Richards, Ref. 3, Vol. 8, Cap. 60.
- [163] P. Pelikan, R. Boca, Coord. Chem. Rev., 55, 55 (1984).
- [164] G.N. Schrauser, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14, 514 (1975).
- [165] P.M. Burkinshaw, C.T. Mortimer, Coord. Chem. Rev., 48, 101 (1983).
- [166] R. Gomes da Costa, "Tese de Doutoramento", Instituto Superior Técnico, Lisboa, 1986.
- [167] A. Nakamura, M. Kamada, K. Sugihashi, S. Otsuka, J. Mol. Catal., 8, 353 (1980).
- [168] A. Nakamura, S. Kiyotaka, S. Otsuka, J. Less-Common Met., 54, 495 (1975).
- [169] M.E. Vol'pin, V.B. Shur, Ref. 4, Cap. III.
- [170] A. Mostad, C. Røming, Acta Chem. Scand., 25, 3561 (1971).
- [171] E. Rudolfo de Gil, M. de Burguera, A.V. Rivera, P. Maxfield, Acta Crystallogr., B33, 578 (1977).
- [172] R.V. Bynum, W.E. Hunter, R.D. Rogers, J.L. Atwood, Inorg. Chem., 19, 2368 (1980).

- [173] M.F. Lappert, D.S. Patil, J.B. Pedley, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 830 (1975).
- [174] J.A. Martinho Simões, J.L. Beauchamp, Chem. Rev., a publicar.
- [175] S.P. Nolan, R. López de la Vega, C. Hoff, J. Organometal. Chem., 315, 187 (1986).
- [176] J. Halpern, Inorg. Chim. Acta, 100, 41 (1985).
- [177] T. Ziegler, V. Tschinke, A. Becke, J. Am. Chem. Soc., 109, 1351 (1987).
- [178] M.J. Calhorda, A.M. Galvão, resultados não publicados.
- [179] (a) G. Yoneda, D.M. Blake, J. Organometal. Chem., 190, C71 (1980); (b) G. Yoneda, D.M. Blake, Inorg. Chem., 20, 67 (1981); o caso $R = n\text{-C}_4\text{H}_9$ não foi estudado por estes autores. O valor de $D(\text{Ir-CH}_3) - D(\text{Ir-C}_2\text{H}_5)$ foi calculado com base nas entalpias de formação dos elementos e dos radicais usados na presente tese.
- [180] J.W. Bruno, T.J. Marks, L.R. Morss, J. Am. Chem. Soc., 105, 6824 (1983).
- [181] Valores calculados com base nos dados da Ref. 183 e nas entalpias de formação dos radicais R usadas na presente tese.

- [182] D.R. Stull, E.F. Westrum Jr., G.C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds"; John Wiley: New York, 1969.
- [183] (a) R.D. Freeman, Bull. Chem. Thermodynamics, 25, 523 (1982); (b) R.D. Freeman, J. Chem. Ed., 62, 681 (1985).
- [184] F. Takusagawa, T.F. Koetzle, Acta Cryst., B35, 1074 (1979).
- [185] P. Seiler, J.D. Dunitz, Acta Cryst., B35, 1068, (1979).
- [186] G.H. Stout, L.H. Jensen, "X-Ray Structure Determination - A Practical Guide"; Macmillan Co.: London, 1968.
- [187] J.F. Bézar, G. Calvarin, D. Weigel, K. Chhor, C. Pommier, J. Chem. Phys., 73, 438 (1980).
- [188] E.R. Lippincott, R.D. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 77, 4990 (1955).
- [189] J.W. Edwards, G.L. Kington, Trans. Faraday Soc., 58, 1334 (1962).
- [190] O. Jans, J.C.G. Gjaldbek, Dansk Tidsskr. Farm., 43, 151 (1969).
- [191] E.C.W. Clarke, D.N. Glew, Trans. Faraday Soc., 62, 539 (1966).
- [192] S. Dushman, "Scientific Foundations of Vacuum Technique"; John Wiley: New York, 1949.
- [193] (a) P. Clausing, Z. Physik, 66, 471 (1930); (b) P. Clausing, Ann. Physik, 12, 961 (1932).

- [194] R.D. Freeman, A.W. Searcy, J. Chem. Phys., 22, 762 (1954).
- [195] (a) C.I. Whitman, J. Chem. Phys., 20, 161 (1952); (b) C.I. Whitman; J. Chem. Phys., 21, 1407 (1953).
- [196] M.G. Rossman, J. Yarwood, J. Chem. Phys., 21, 1406 (1953).
- [197] J.W. Hiby, M. Pahl, Z. Naturforsch, 79, 542 (1952).
- [198] R.J. Ackermann, R.J. Thorn, G. Winslow, Ref. 74, p.427.
- [199] I. Wadsø, Sci. Tools, 13, 33 (1966).
- [200] S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 3, 19 (1971).
- [201] C.E. Vanderzee, J. Chem. Thermodynamics, 13, 1139 (1981).
- [202] Y. Luo, Fuel, 62, 845 (1983).
- [203] W.D. Good, D.W. Scott, G. Waddington, J. Phys. Chem., 60, 1080 (1956).
- [204] E.W. Washburn, J. Res. Nat. Bureau Stand., 10, 525 (1933).
- [205] L. Smith, W.N. Hubbard, Ref. 54, p.193.
- [206] "Handbook of Chemistry and Physics"; 68th ed.; CRC Press Inc.: Boca Raton, 1987-88.
- [207] G. Geffcken, Z. Phys. Chem., 49, 257 (1904).
- [208] "International Critical Tables"; McGraw-Hill: New York 1926-33; Vol. III.

- [209] R.A. Robinson, R.H. Stokes, "Electrolyte Solutions", 2nd ed., Butterworths, London, 1959.
- [210] R.A. Robb, M.F. Zimmer, J. Chem. Eng. Data, 13, 200 (1968).
- [211] L. Bjellrup, Acta Chem. Scand., 14, 617 (1960) ou Ref. 55 Cap. 3.
- [212] F.D. Rossini, M. Frandsen, J. Res. Nat. Bureau Stand., 7, 47 (1931).
- [213] M.W. Chase Jr., J.L. Curnutt, J.R. Downey Jr., R.A. McDonald, A.N. Syverud, E.A. Valenzuela, J. Phys. Chem. Ref. Data, 11, 695 (1982).
- [214] J. Bickerton, M.E. Minas da Piedade, G. Pilcher, J. Chem. Thermodynamics, 16, 661 (1984).
- [215] Pure Appl. Chem., 55, 1101, (1983).
- [216] CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants, J. Res. Nat. Bureau Stand., 92, 85 (1987)
- [217] Pure Appl. Chem., 54, 1239, (1982).
- [218] Pure Appl. Chem., 53, 753, (1981).