UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Fundamental

ESTUDOS POTENCIOMÉTRICOS SOBRE A FORMAÇÃO DE
COMPLEXOS ENTRE ÍNDIO (III) E AZOTETO, EM
MEIO AQUOSO

MAURO BERTOTTI

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Departamento de Química Fundamental
do Instituto de Química da Universidade
de São Paulo

Orientador:

Prof. Dr. ROBERTO TOKORO

SÃO PAULO
1986

AGRADECIMENTOS

A minha família, pela alegria da convivência e pelo reconhecimento da importância deste trabalho na minha formação.

Ao professor Roberto Tokoro, que com a sabedoria e dedicação de um mestre mostrou-me como seguir os rumos do método científico; com a compreensão e o respeito de um amigo, deu toda a liberdade para que eu pudesse crescer como indivíduo.

A Dorc e à Marlene, pelo esmero e dedicação no serviço datilográfico.

Ao CNPq e à CAPES, pelo apoio financeiro.

A Entidade Superior, Infinita e Eterna, que nos torna humildes e sabedores de nossos limites.

① " Mas, naquele raiar, ele sabia e achava: que a gente nunca podia apreciar, direito, mesmo, as coisas bonitas ou boas, que aconteciam. Às vezes, porque sobrevinham depressa e inesperadamente, a gente nem estando arrumado. Ou esperadas, e então não tinham gosto de tão boas, eram só um arremedado grosseiro. Ou porque as outras coisas, as ruins, prosseguiam de lado e de outro, não deixando limpo o lugar. Ou porque faltavam ainda outras coisas, acontecidas em diferentes ocasiões, mas que careciam de formar junto com aquelas, para o completo. Ou porque, mesmo enquanto estavam acontecendo, a gente sabia que elas já estavam caminhando, para se acabar, roídas pelas horas, desmanchadas..."

Os cimos, Primeiras Estórias, Guimarães Rosa

② " ... atacou o infeliz, e levou-o no bico.

Passado o perigo, todos os Iskalnari vieram outra vez para cima e recomeçaram a viagem com seu canto e sua dança, como se nada tivesse acontecido. Sua harmonia não fôra perturbada, não se lamentaram nem se queixaram, e não trocaram uma única palavra sobre o acidente.

- Não, disse um deles quando Bastian tocou no assunto. Não falta ninguém. Por que haveríamos de nos lamentar?

O indivíduo não contava para eles. E dado que eram todos iguais, ninguém era insubstituível.

Mas Bastian queria ser um indivíduo, queria ser Alguém e não apenas um elemento igual a todos os outros. Queria ser amado precisamente por ser como era. Na comunidade dos Iskalnari havia harmonia, mas não havia amor.

Bastian já não queria ser o maior... Aspirava agora a ser amado por aquilo que era..., com todos os seus defeitos... ou precisamente por causa deles."

A História sem fim, Michael Ende

③ " - Quanto a mim, disse o marinheiro, que eu perca meu nome se me negar a qualquer coisa. Se o senhor quiser transformar essa ilha numa pequena América, assim o faremos. Levantaremos cidades, construiremos estradas de ferro, instalaremos telégrafo e um belo dia, quando ela estiver habitável, iremos oferecê-la ao governo da União. Mas peço apenas uma coisa:

- O que é? - perguntou o repórter.

- É que não nos consideremos mais como naufragos e sim co

mo colonizadores.

- E agora, senhor Cyrus, por onde devemos começar?- perguntou Pencroff.

- Pelo princípio."

A ilha misteriosa, Júlio Verne

④ " Nós , cientistas, acreditamos que o que nós e nossos semelhantes fizemos ou deixamos de fazer nos próximos anos de terminará o destino de nossa civilização. E consideramos nossa tarefa explicar incansavelmente essa verdade, ajudar as pessoas a perceber tudo o que está em jogo, e trabalhar, não para temporizar, mas para aumentar o entendimento e conseguir, finalmente, a harmonia entre povos e nações de diferentes pontos de vista."

Albert Einstein

⑤ " Temos o céu lá em cima, todo pintado de estrelas, e costumamos deitar de costas e olhar para elas, e discutir se foram feitas ou se simplesmente aconteceram."

Huckelberry Finn, Mark Twain

⑦ " O conhecido é finito, o desconhecido, infinito; intelectualmente permanecemos numa ilhota dentro de um oceano ilimitado de inexplicabilidade. Nosso objetivo em todas as gerações é reivindicar por um pouco mais de terra."

T.H.Huxley

⑧ " Vindo do coração da África, um novo animal espalhava-se lentamente pelo mundo. Era ainda tão raro que um levantamento superficial poderia tê-lo ignorado no meio de bilhões de criaturas que vagavam pela terra e pelo mar. Por enquanto, não havia sinais de que se desenvolveria, ou mesmo de que sobreviveria. Nesse mundo em que tantos animais, apesar de maiores e mais fortes, haviam desaparecido, seu destino era ainda incerto.... Diferenciando-se dos animais, que conheciam apenas o presente, o Homem possuía um passado e começava a tatear em direção ao futuro.... O instante passou e o pêndulo reiniciou sua marcha. Num quarto vazio, flutuando entre as chamas de uma dupla estrela, distante vinte mil anos-luz da Terra, uma criança abriu os olhos e começou a chorar."

2001, Odisséia Espacial, Arthur Clarke

⑨ " Olhamos para trás através de milhões de anos sem conta e vemos a grande vontade de viver por entre os lodos das marés esforçando-se de forma para forma e de poder a poder, arrastando-se e então andando com confiança sobre a terra,... É possível acreditar que todo o passado seja o começo e tudo o que é e tem sido nada mais é do que o crepúsculo do amanhecer,... Dia virá, um dia na sucessão sem fim de dias, quando seres agora latentes em nossos pensamentos e escondidos em nossas costas, se levantarão sobre esta Terra como se fica em pé sobre um escabelo, e rirão e tocarão suas mãos no meio das estrelas. Afinal de contas, a Terra é o berço da humanidade, mas ninguém vive no berço para sempre,"

H.G.Wells

⑥ " No caminho que trilhamos encontramos muitas dificuldades e estas só são vencidas desde que acreditemos em nossa capacidade e tenhamos certeza de que vale a pena seguir em frente. Mas só isto não basta para prosseguirmos. Às vezes as estradas têm desvios e a maneira mais fácil de não nos perdermos é conhecendo os seres denominados sogima.

Os sogima podem ser encontrados ao longo de todo o caminho, mas é essencial que consigamos cativá-los, que percamos tempo com eles, que nos sintamos responsáveis por eles. Com eles podemos aprender e ensinar muitas coisas, conhecer outros caminhos e descobrir que o mundo é bem maior do que se imagina. Os sogima também têm uma missão a cumprir mas alguns passam a ser tão importantes para a gente, que mesmo seguindo caminhos diferentes será sempre possível revê-los e relembrar as emoções vividas.

Aproveitar o contato com os sogima é uma garantia de que nossos passos vão ser dados de maneira consciente e que durante o percurso saberemos respeitar e amar a vida e a natureza. Sobretudo, nos conheceremos mais a fundo e chegará o tempo que aprenderemos que devemos gostar de ser o que somos. E que as coisas boas acontecem a todo tempo, bastando que queiramos enxergá-las.

A partir do momento que nascemos, passamos a ter um destino e um caminho a seguir. Enxergar além das montanhas não é o mais importante; os sogima são o nosso passado e o nosso presente. Aproveitem agora pois afinal de contas, sempre é apenas um momento mas cada vez é para sempre. O Tempo se encarrega do resto."

AOS MEUS AMIGOS SOGIMA, DEDICO ESTA TESE.

Mauro Bertotti

⑩ "

"

Mauro Bertotti

Mauro Bertotti 12/86

I - INTRODUÇÃO

I-1. A importância dos equilíbrios envolvendo complexos.....	2
I-2. Objetivos.....	5
I-3. Alguns aspectos da química do N_3^-	7
I-4. Alguns aspectos da química do In^{3+}	10

II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS PARA O ESTUDO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE

II-1. A termodinâmica na formação de complexos.....	17
II-2. Condições experimentais para o estudo de complexos.....	20
II-3. Funções empregadas na determinação de constantes.....	23
II-3.1. Grau de complexação, $F_0(x)$	25
II-3.2. Número médio de ligantes, $\bar{n}$...	27
II-3.3. Relação entre $F_0(x)$ e $\bar{n}$	28
II-4. Métodos para aquisição de dados experimentais.....	29
II-4.1. Utilização de sistemas competitivos no estudo de constantes de estabilidade.....	31
II-4.2. O sistema competitivo utilizado e equações relacionadas a ele.....	33

III - CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE MEDIÇÃO DE pH	
III-1. O eletrodo de vidro.....	40
III-2. A transformação do potencial em pH, feita pelo aparelho.....	43
III-3. Estudos sobre a calibração de eletro- dos de vidro.....	46
III-4. A determinação do slope do eletro- do de vidro.....	52
III-5. A influência da força-iônica no pH..	63
IV - PARTE EXPERIMENTAL	
IV-1. Determinação da acidez da solução de In^{3+}	81
IV-2. O método dos 2 tampões.....	85
IV-3. A utilização de uma nova célula de tra- balho.....	91
IV-4. Obtenção de dados experimentais com um método convencional.....	102
IV-5. Avaliação da reprodutibilidade de medi- das obtidas com o tampão sem metal....	108
IV-6. Novo procedimento para preparação dos tampões.....	111
IV-7. Estudos sobre a constante de dissocia- ção do HN_3	115
IV-8. A utilização de tampões N_3^-/HN_3 menos concentrados.....	121
IV-9. Erros cometidos na preparação dos tam- pões.....	125

IV-10. Alguns estudos sobre hidrólise e utilização do sistema $\text{Ac}^-/\text{HAc}/\text{Fe}^{3+}$	129
IV-11. A obtenção da curva de formação do sistema $\text{In}^{3+}/\text{N}_3^-$	134
IV-12. Verificação da curva de formação obtida no item anterior	145
V - TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS	
V-1. Determinação de constantes de estabilidade de pelo método gráfico de Leden	159
V-2. Utilização de métodos computacionais e análise estatística na determinação de constantes de estabilidade	170
V-3. Métodos de cálculo de constantes de estabilidade desenvolvidos neste Instituto ..	181
V-4. Resolução de sistemas de equações obtidos de dados retirados da curva média de formação	185
V-5. O método de regressão não-linear	190
V-6. Determinação dos desvios das constantes de estabilidade	196
V-7. Diagrama de distribuição das espécies ...	205
VI - CONSIDERAÇÕES FINAIS	
VI-1. Conclusões e discussões	209
VI-2. Detalhes experimentais	213

RESUMO.....	215
SUMMARY.....	216
GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS.....	217
ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS.....	220
APÊNDICE.....	225
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	239

OBSERVAÇÃO :

Por se considerar que o respeito às regras gramaticais de nossa língua é o ponto de partida para fazer Ciência de bom nível em nosso país, procurar-se evitar o uso de algumas expressões erroneamente empregadas nos textos de Química. As expressões corretas são as seguintes:

-peagômetro, ao invés de pH-metro

-desvio-padrão (plural: desvios-padrão) ao invés de desvio padrão

-mols, ao invés de moles (mol é nome e símbolo da unidade cuja grandeza denomina-se quantidade de matéria^{31,72})

-força-iônica (plural:forças-iônicas) , ao invés de força iônica. Iônica não é um atributo da palavra força, como o são elétrica, eletrostática, magnética em força elétrica, força eletrostática, força magnética. Força-iônica deriva da expressão ionic strenght, representando uma palavra composta, com significado único, exigindo a utilização do hífen

-não-linear, não-complexante, ao invés de não linear, não complexante (não atua como prefixo)

Um detalhe importante diz respeito à grafia de números. Nas tabelas geradas via computador, os números fracionados são impressos com ponto no lugar da vírgula e os zeros não-significativos que antecedem os pontos não são colocados. Esta maneira de imprimir números foge às normas brasileiras, mas pertence à linguagem do computador utilizado e por isso foi mantida.

I - INTRODUÇÃO

I-1. A IMPORTÂNCIA DOS EQUILÍBRIOS ENVOLVENDO COMPLEXOS

Quando íons metálicos encontram ligantes adequados podem ocorrer interações levando à formação de complexos. Existe uma infinidade de sistemas envolvendo íons metálicos e ligantes e isso faz com que os estudos sobre complexos tenham um amplo campo de interesses e aplicações. A discussão de constantes de estabilidade em termos das informações termodinâmicas e estruturais é decisivo para que possamos ter algum conhecimento sobre a química das espécies presentes numa solução. A tentativa para a explicação desses valores frente às diversas abordagens das teorias clássicas permite a formulação de modelos que se não são os verdadeiros, pelo menos explicam razoavelmente os dados experimentais.

Dentre os inúmeros sistemas em que ocorre a formação de complexos e nos quais a pesquisa vem sendo desenvolvida e aplicada, podem-se citar a química analítica, a medicina, a geoquímica, a fotografia e a poluição¹. A própria vida constitui-se numa fonte inesgotável de sistemas onde aparecem complexos. Nos organismos vivos existem muitos íons metálicos com funções vitais, como por exemplo o Fe^{2+} . No transporte e armazenamento do oxigênio, o metal aparece ligado a 4 átomos de nitrogênio em complexos denominados hemoglobina e mioglobina e pode coordenar as moléculas de O_2 . A toxicidade de compostos como CO e o ânion CN^- é resultado da complexação dessas espécies pelo Fe^{2+} , preferencialmente ao O_2 , conforme

mostra o equilíbrio:

A exemplo do ferro, o magnésio também apresenta importante papel biológico ao fazer parte do cloroplasto presente na clorofila, através do qual a natureza sintetiza o açúcar às custas do CO_2 , H_2O e energia solar 3.

Existem vários fatores que contribuem para a formação de compostos de coordenação. Um dos aspectos de interesse analítico dos complexos é o estabelecimento de um equilíbrio entre as diversas espécies químicas. O conhecimento dos valores das constantes de equilíbrio permite comparar a estabilidade de diferentes compostos, bem como caracterizar uma determinada espécie quando o equilíbrio se estabelece.

A abordagem termodinâmica de constantes de equilíbrio de complexos fornece inúmeros dados, como a entalpia e entropia do sistema, mas as especulações sobre a estrutura dos complexos, estereoquímica e tipos de ligações tornam-se muito difíceis. A necessidade de um estudo cinético do sistema é evidente e nele se trata da facilidade na troca de ligantes, probabilidade de interações, formato geométrico do complexo, desenvolvimento de cor e outros aspectos pertinentes ao mecanismo de formação 4.

Ainda considerando o ponto de vista cinético, deve-se

ressaltar o fato de que o equilíbrio químico é um estado de equilíbrio dinâmico, onde a tendência das substâncias de partida reagirem para formarem outras espécies é balanceada pela tendência oposta desses produtos em retornarem aos reagentes iniciais.

I-2. OBJETIVOS

O presente estudo procura dar continuidade aos trabalhos já realizados neste Instituto de Química, entre o ânion azoteto (N_3^-) e diversos metais. A utilização do N_3^- como agente complexante de muitos cátions metálicos faz parte de uma linha de pesquisa já tradicional, que começou com SENISE ⁵ ao estudar o sistema $\text{N}_3^-/\text{Co}^{2+}$. Até então, pouco havia sido feito em relação às reações do N_3^- com íons metálicos por se desconhecer a capacidade do ânion como ligante. Atualmente a literatura já conta com dados de inúmeros sistemas onde o íon N_3^- atua como ligante na formação de complexos ⁶.

A escolha do índio (III) como íon metálico de estudo surgiu do fato de que a esse cátion está associada uma onda catalítica polarográfica na presença de N_3^- ⁷. A complexação por espécies que podem ser adsorvidas na gota de Hg torna o In^{3+} eletroativo no EGHg, característica que o cátion não apresenta em soluções não-complexantes.

Estudos polarográficos do In^{3+} em meio aquoso estão em andamento. A tentativa de elucidar se o aparecimento da onda catalítica era devido à complexação ou à adsorção deu origem ao presente estudo sobre a formação de complexos entre o In^{3+} e o N_3^- . A literatura cita a formação de complexos entre o SCN^- e cátions Fe^{3+} ⁸ e In^{3+} ^{9,10}. O N_3^- forma complexos com o Fe^{3+} ^{11,12}. O ânion azoteto é isostérico ao SCN^- .

existindo assim grande possibilidade de formar complexos com o In^{3+} .

I-3. ALGUNS ASPECTOS DA QUÍMICA DO N_3^-

A primeira preparação do N_3^- na forma de um sal inorgânico ocorreu em 1890 através de CURTIUS ¹³. O composto isolado foi o NaN_3 e a partir daí a síntese de compostos orgânicos contendo o grupo $-\text{N}_3$ foi largamente desenvolvida. O emprego do ânion com vistas à Química de Coordenação começou a ganhar ímpeto quando as propriedades explosivas dos azotetos de metais pesados ¹⁴ começaram a ser entendidas e controladas. Há fortes suspeitas de que na Primeira Guerra Mundial, os alemães utilizaram o azoteto de chumbo como substituto para o fulminato de mercúrio ¹⁵. Na atualidade a literatura sobre o grupo azido é muito abrangente e podemos citar os trabalhos de PATAI ^{16,17}, AUDRIETH ¹⁵, GRAY ¹⁸, ZIOLO ¹⁹ e SCRIVEN ²⁰.

O azoteto pertence a um grupo de ânions que têm certas propriedades em comum com os haletos e desse grupo fazem parte o CN^- , NCO^- , SCN^- , etc. Por esta razão, BIRCKENBACH e KELLERMANN ²¹ denominaram esses íons de pseudo-haletos. Da definição original, "um pseudo-halogênio é um agregado químico univalente, composto de dois ou mais átomos eletronegativos, que mostra no estado livre certas características de halogênio e que combina com hidrogênio para formar um ácido e com prata para formar um sal insolúvel em água". Como características comuns a pseudo-halogênios e halogênios podemos citar a volatilidade, afinidade por metais e formação de sais,

sais insolúveis em água com Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+} . Comportamento análogo também é encontrado em relação aos efeitos indutivo (-I) e mesomérico (+M). A presença de um orbital π vazio nos pseudo-haletos é entretanto, uma diferença em relação aos haletos e isso faz com que os primeiros provoquem uma maior separação no campo cristalino e apareçam antes na série espectroquímica.

A estrutura que melhor representa o N_3^- é um híbrido de 3 formas de ressonância:

em que as distâncias entre os átomos de nitrogênio são iguais.

A hibridação sp do átomo central é responsável pela estrutura linear do grupo azido. Nas azidas covalentes (HN_3 ou azotetos orgânicos) a estrutura permanece linear mas assimétrica, pois a distância entre o nitrogênio ligado e o nitrogênio do meio passa a ser maior que a outra ligação N-N. Podem-se escrever duas fórmulas de ressonância:

As estruturas encontradas nas azidas covalentes podem ser estendidas aos compostos coordenados do N_3^- . A ligação entre o íon metálico e o ligante é covalente e depende da interação entre o orbital p do nitrogênio e os orbitais d do

metal. A grandeza dessa interação é um dos fatores importantes na estabilidade do complexo.

O potencial do azoteto como agente complexante tem sido exaustivamente estudado nos últimos anos, através de seus equilíbrios com íons metálicos. As referências 18 e 22 fazem menção a alguns compostos já determinados.

Além da formação de complexos com íons metálicos, outras pesquisas têm sido feitas com o N_3^- . A participação do ligante em reações com compostos orgânicos e organometálicos, para elucidação da natureza das ligações e características dos compostos, está sendo muito incentivada, conforme mostram os trabalhos de BECK 23 e ZIOLO 19.

O N_3^- é empregado como agente antimicrobial e para estabilização de uma variedade de soluções aquosas. Em razão disso, estudos com objetivo de determinação de quantidades muito pequenas do íon têm sido realizados, implicando valores progressivamente menores para o limite de detecção do N_3^- . A cromatografia é a técnica mais utilizada e o N_3^- já foi detectado em níveis de 10 ng/ml em soluções aquosas 24 e 0,2 µg em albuminas de soro humano 25.

I-4. ALGUNS ASPECTOS DA QUÍMICA DO In^{3+}

O índio foi descoberto em 1863 por Reich e Richter durante um estudo de esfaleritas, em razão de uma intensa linha azul no espectro (325,6 nm). Faz parte do grupo 3A na Tabela Periódica e tem a configuração $4d^{10} 5s^2 5p^1$. Segundo justificativas geoquímicas, é um elemento raro pois aparece na crosta terrestre na proporção de 1 para 10^7 . Apesar disso, a presença do metal em minérios de enxofre e ligas de zinco, em proporções baixas, tem provocado um crescimento na velocidade de sua extração.

A produção do índio altamente purificado abriu o campo de pesquisa para o metal nas indústrias eletrônicas, onde tem sido utilizado na preparação de ligas com germânio (junção p-n), fósforo (transistores de alta temperatura) e arsênio e antimônio (transistores de baixa temperatura e termistores). Outros campos de aplicação são encontrados na preparação de ligas de baixo ponto de fusão, soldas e ligas para serviço odontológico. A proteção de superfícies e substituição do cádmio em processos de fissão nuclear também são importantes na tecnologia do índio.

Algumas reações do In^{3+} são parecidas com as do Al^{3+} e Ga^{3+} , pertencentes ao grupo 3A ²⁶. Podem-se destacar a hidrólise com formação de $\text{In}(\text{OH})_3$ e reação com sulfatos formando sais duplos na presença de NH_4^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+ . Curio

samente, na reação do In^{3+} com H_2S não precipita o hidróxi-
do como acontece com o Al^{3+} e Ga^{3+} e sim In_2S_3 , amarelo; a
reação assemelha-se às do Cd^{2+} e Sn^{4+} com H_2S , onde também
se formam os sulfetos amarelos. A configuração d^{10} de to-
dos esses cátions pode servir de base para explicarmos as
similaridades entre algumas das reações.

Existem muitas evidências de que o In^{3+} se apresenta
em solução aquosa não complexante na forma de $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.
Estudos de soluções de $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ em água, por
NMR(^1H e ^{115}In) 27,28 e medidas dilatométricas de volumes
iônicos 29, corroboram essa hipótese.

A formação de complexos de In^{3+} na ausência de hidrólise,
pode ocorrer da seguinte maneira:

implicando que os produtos de substituição envolvem In^{3+} he-
xa-coordenado. Essa hipótese é aceita para a grande maio-
ria dos sistemas mas deve ficar bem claro que números de co-
ordenação 4 e 5 são conhecidos na química do índio(III), espe-
cialmente com ligantes moles e/ou volumosos.

Na determinação de constantes de estabilidade de com-
plexos de metais trivalentes, invariavelmente se depara com
o problema da extensa tendência à hidrólise apresentada por
esses cátions. Embora existam muitos trabalhos sobre hidró

lise de íons metálicos, os dados da literatura em relação ao In^{3+} são contraditórios. As espécies resultantes da hidrólise não são bem caracterizadas e geralmente negligencia-se a formação de espécies polinucleares.

O limite de pH no qual uma solução de In^{3+} pode ser estudada é definido como sendo aquele em que a espécie começa a sofrer hidrólise, desde que um aumento de alcalinidade implica a formação de hidróxi-complexos. Todas as espécies poliméricas formadas de uma eventual hidrólise do cátion devem ser destruídas, pois sabe-se que a cinética de redissolução de precipitados meta-estáveis e complexos polinucleares é lenta e muito complicada. MOELLER ³⁰ mostrou que ao se titular solução de In^{3+} com NaOH, a precipitação de $\text{In}(\text{OH})_3$ branco, começa em pH 3,41. Em meio básico e na presença de alguns sais, ocorre a dissolução do precipitado que passa a apresentar partículas coloidais estabilizadas pela adsorção de OH^- . O valor do K_s determinado por vários autores e em diferentes condições, abrange a faixa de $10^{-32} - 10^{-37} \text{ mol}^4/\text{l}^4$ *

* As unidades associadas com constantes de equilíbrio nem sempre são iguais, daí a necessidade de se especificar as dimensões para que as comparações entre valores numéricos não conduzam a conclusões errôneas. AGTERDENBOS ³² cita um exemplo muito interessante ao mostrar que, à primeira vista, não se podem comparar as constantes dos complexos $[\text{Cu-tren}]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

A existência das espécies monômeras $[\text{In}(\text{OH})]^{2+}$ e $[\text{In}(\text{OH})_2]^+$ é bem conhecida e caracterizada. POURBAIX ³³ propôs a seguinte expressão para a formação do $[\text{In}(\text{OH})]^{2+}$:

$$\text{pH} = 3,88 + \log \frac{[\text{In}(\text{OH})]^{2+}}{[\text{In}^{3+}]} \quad (1)$$

De acordo com a equação (1), em pH 3,88 metade dos íons In^{3+} estão hidrolisados na forma de $[\text{In}(\text{OH})]^{2+}$.

BIEDERMANN e FERRI ³⁴ fizeram estudos mais detalhados sobre a hidrólise do In^{3+} , valendo-se de medidas com amálgama de índio e em soluções de In^{3+} com concentrações variando de 5×10^{-4} a 0,1 mol /l. Os dados foram analisados por um sistemático método computacional que se baseia em funções normalizadas desenvolvidas por SILLÉN ³⁵. Foi possível concluir que em concentrações de In^{3+} inferiores a 1 mM, as espécies predominantes são $\text{In}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{In}(\text{OH})_2^+$. Em concentrações superiores as espécies formadas são $\text{In}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{In}_4(\text{OH})_6^{6+}$.

BROWN et al. ³⁶ também postulam a formação de espécies polinucleares na hidrólise do In^{3+} . Partindo da premissa que a equação genérica que representa a hidrólise assume a forma:

o trabalho consiste em avaliar os parâmetros p e q que melhor se ajustam aos dados experimentais, obtidos por titulações potenciométricas. Foi utilizada a versão de um programa de com

putação (MINIQUAD) ³⁷ para analisar um grande conjunto de pares p, q e o melhor conjunto encontrado foi (1,1), (1,2), (4,4), representando as espécies $\text{In}(\text{OH})^{2+}$, $\text{In}(\text{OH})_2^+$ e $\text{In}_4(\text{OH})_4^{8+}$ respectivamente.

Existem vários estudos de sistemas em que o In^{3+} forma complexos com haletos. Os equilíbrios postulados num sistema em que todas as espécies estão presentes pode ser apresentado da seguinte maneira, onde $X = \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$:

Não existe muita dúvida em relação aos equilíbrios 1,2 e 3 ³⁸ mas as concentrações das espécies InX_4^- e $\text{InX}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ dependem do haleto envolvido. Vários estudos confirmaram que nem InCl_4^- ou InBr_4^- existem em solução aquosa ^{39,40}, mesmo em altas concentrações do haleto, ao passo que o InI_4^- foi identificado espectroscopicamente em soluções aquosas de HI ⁴¹. Em todos os casos, a adição de solventes hidrofílicos (metanol) às soluções aquosas aumenta a concentração das espécies InX_4^- na ordem $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

Pode-se dizer que a formação de complexos tetracoordenados entre In^{3+} e haletos é muito difícil mas não existem evi-

dências definitivas sobre o fato ⁴². As trocas no número de coordenação do metal podem acontecer em condições especiais e com os ligantes adequados. Em virtude da similaridade entre haletos e pseudo-haletos, as conclusões sobre o comportamento do In^{3+} frente a Cl^- , Br^- e I^- podem servir de referência nos estudos do N_3^- com o cátion metálico.

TUCK ⁴³ fez uma excelente revisão sobre a formação de complexos de In^{3+} e mostrou que a despeito dos inúmeros trabalhos encontrados, onde são usados desde traçados radioativos na extração por solventes até amálgamas do metal como eletrodo indicador, os resultados deixam muito a desejar. A maior parte dos trabalhos utiliza como ligantes os haletos, carboxilatos e ânions oxigenados. Poucos estudos têm sido feitos com pseudo-haletos, sendo que o SCN^- é o que apresenta maiores referências. Uma das razões para tal fato decorre da dificuldade experimental em se trabalhar com os sistemas In^{3+} /pseudo-haletos; segundo RAMAKRISHNA ⁴⁴, a concentração de H^+ para prevenir a hidrólise do cátion é tão elevada, que provoca perdas do pseudo-haleta.

II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS PARA

O ESTUDO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE

II-1. A TERMODINÂMICA NA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

O estudo de constantes de estabilidade baseia-se no conhecimento das espécies presentes numa solução quando o equilíbrio é alcançado e na relação entre suas concentrações ou atividades. Na formação de complexos entre um cátion M^{m+} e um ligante L^{l-} , em meio aquoso, o equilíbrio entre as espécies pode ser representado por:

em que existe uma troca de moléculas de H_2O da esfera de coordenação pelo ligante L^{l-} . O objetivo fundamental do estudo de determinação de constantes de estabilidade consiste na verificação do número de espécies existentes no sistema e a tendência da formação de cada espécie complexada.

Num sistema metal/ligante/solvente existem diferentes interações que podem levar à formação de complexos. A extensão com que as reações se processam está relacionada com as constantes de estabilidade, que por sua vez são função da energia livre do sistema. Quanto maior for a diferença entre a energia livre dos produtos frente aos reagentes, mais estável será o sistema. Esta definição é válida com relação à estabilidade termodinâmica, que por si só não pode garantir a ocorrência de uma reação. Devemos atentar para o fato de que também existe um parâmetro cinético e que ele depende da energia de ativação do sistema para passar dos reagentes e chegar aos

produtos. O sistema é definido como lábil quando termodinamicamente é estável e cineticamente há troca rápida dos ligantes; será inerte se apesar de termodinamicamente estável tiver uma alta energia de ativação na troca dos ligantes (complexos de Co^{3+} e Cr^{3+}) ⁴⁵.

A constante de estabilidade de uma reação pode ser relacionada com a quantidade de calor posta em liberdade e com a variação de entropia do sistema. A expressão

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -RT \ln K_{eq}$$

mostra isso claramente. Dentre os fatores que influenciam a entalpia da formação de complexos podemos citar a natureza e força das ligações metal-solvente e metal-ligante, efeitos do campo cristalino e entalpias de solução das espécies presentes. A solvatação das espécies, diferenças entre o ligante livre e coordenado e formação de quelatos são fatores que se relacionam com o termo entrópico da reação de complexação.

A termodinâmica pode nos ajudar a explicar a tendência de muitos equilíbrios metal-ligante; existem teorias que predizem a formação de complexos devido a certas preferências de metais por ligantes. Através de dados de energia livre, AIRLAND ⁴⁶ classificou os metais segundo os tipos a e b e PEARSON ⁴⁷ estipulou os conceitos de ácidos e bases, duros e moles.

Em alguns casos o termo entálpico é o que mais contribui

para uma reação ocorrer e noutros, a magnitude do termo entrópico prevalece. As interações do tipo duro-duro são largamente controladas pela entropia, visto que nesses casos a formação de complexos é acompanhada de profundas trocas nas camadas de hidratação. As ligações têm maior caráter eletrostático do que covalente. O mesmo não acontece nas interações mole-mole: esses processos são invariavelmente controlados pela entalpia e o ganho de energia livre é principalmente devido à formação de ligações covalentes. Alguns trabalhos têm sido feitos no sentido de relacionar a formação de complexos com dados termodinâmicos, para que se possa prever o tipo de interação entre ligante e metal 48,49.

Segundo a classificação de PEARSON 50, o In^{3+} é um ácido duro e o N_3^- uma base intermediária. Isso dá uma indicação de que na formação de complexos entre In^{3+} e N_3^- , a contribuição entrópica é maior que a entálpica e as ligações têm um caráter eletrostático mais acentuado.

II-2. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA ESTUDO DE COMPLEXOS

O cálculo de constantes de estabilidade no estudo de equilíbrios em soluções só é válido, segundo a lei de ação das massas, quando são utilizadas as atividades das espécies e não suas concentrações. As constantes assim obtidas são ditas termodinâmicas pois se referem às condições ideais. A relação entre atividade e concentração é dada pelo coeficiente de atividade médio. Segundo a lei de Debye-Huckel, esse coeficiente é unitário em soluções muito diluídas, quando a atividade assume o valor da concentração.

A diferença fundamental entre os conceitos de concentração e atividade é que o primeiro deve ser encarado do ponto de vista físico e o segundo com uma abordagem termodinâmica. Concentração, na sua forma mais geral, representa o número de partículas existentes num determinado volume do solvente. Por sua vez, na conceituação de atividade é necessário definir um estado padrão que para soluções eletrolíticas é escolhido como sendo aquele em que a concentração do soluto é 1 molal ⁵¹. Com base nessa convenção podemos entender a feliz definição de BOCKRIS ⁵²: "dizer que a atividade de uma espécie i é a_i , significa que i é a_i vezes mais ativa do que no seu estado padrão e o termo $RT \ln a_i$ representa o trabalho gasto para levar a entidade (P e T constantes) do estado padrão ao estado no qual a atividade de i é a_i ".

O estudo de complexos não muito fortes, em que existe desvio das condições ideais seria muito dificultado pela indisponibilidade de valores de coeficientes de atividade, que são difíceis de avaliar e dependem da natureza e concentração das espécies da solução. Um histórico muito bem descrito por BIEDERMANN e SILLÉN ⁵³ mostra que Bodländer foi quem primeiro detectou o problema e sugeriu a utilização do "método do meio iônico"; este foi elaborado por BRONSTED ⁵⁴, que propôs o uso de um meio com concentração elevada de um eletrólito inerte e do qual fazem parte as espécies em estudo, em concentrações significativamente menores. Com isso seria assegurada a constância nos coeficientes de atividade ou na relação entre eles e as constantes de estabilidade teriam relação apenas com as concentrações. Quando determinadas nessas condições, as constantes de estabilidade são ditas condicionais, formais ou estequiométricas e apesar de não poderem ser relacionadas com as funções termodinâmicas, são muito empregadas na literatura. O trabalho com concentrações elevadas de eletrólitos permitiu a introdução do célebre conceito de força-iônica, por LEWIS e RANDALL ⁵⁵ em 1921.

Para alguns autores, como BECK ⁵⁶, se a concentração total de eletrólitos for 3 M a troca entre o eletrólito suporte (NaClO_4) e o sal do ligante pode chegar a 20% sem que haja uma variação significativa nos coeficientes de atividade. HARTLEY ¹ não é tão otimista e fala em apenas 5%. Não resta a menor dúvida de que quanto menos modificado for o meio iôni

co, mais confiáveis serão os resultados obtidos.

A despeito de algumas evidências de que o NaClO_4 forma complexos com Hg(I) , Fe^{2+} e Ce^{3+} 57, ele tem sido largamente utilizado na manutenção da força-iônica de soluções, pois seus íons não tomam parte nas reações e ele não contribui para as medições físicas e químicas a serem feitas. O NaClO_4 será utilizado como eletrólito suporte no sistema em estudo e a força-iônica das soluções será mantida em 2,00 M.

II-3. FUNÇÕES EMPREGADAS NA DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES

A formação de complexos mononucleares entre um íon metálico M e um ligante L ocorre de maneira seqüencial, no sentido de que primeiro forma-se a espécie ML, seguida da ML₂, até chegarmos à formação da espécie ML_n, onde n representa o número máximo de coordenação da espécie M. É importante frisar que nem sempre todas as n moléculas de H₂O coordenadas ao íon metálico são substituídas pelo ligante. De maneira geral, a extensão da substituição de moléculas de H₂O pelo ligante é função de características do íon metálico, do ligante e do meio iônico em que as espécies reagem.

Existem duas maneiras muito conhecidas de se estabelecerem relações entre as atividades das espécies num equilíbrio químico onde se quer determinar constantes de estabilidade. Costuma-se falar em constantes parciais (K_i) e constantes globais (β_i). Como o trabalho é feito em força-iônica constante, não cometemos grandes erros ao substituir as atividades pelas suas respectivas concentrações, em mol /l, determinando constantes condicionais. A formação de complexos pode ser assim descrita:

onde por simplicidade não se colocam as cargas das espécies, nem suas moléculas de H_2O de coordenação; n representa o número máximo de ligantes que podem se coordenar ao íon metálico.

As constantes globais são obtidas imaginando-se as reações totais envolvidas na formação das espécies ML_i :

A relação entre as variáveis dependentes (constantes de estabilidade) e as variáveis independentes (parâmetros possíveis de se medir, $|\text{M}|$ ou $|\text{L}|$) pode ser obtida após a introdução de duas funções, $F_0(x)$ ⁵⁸ (grau de complexação) e $\bar{n}$ ⁵⁹ (número médio de ligantes).

II-3.1. GRAU DE COMPLEXAÇÃO, $F_o(x)$

$F_o(x)$ é a razão entre a concentração do íon metálico antes da adição do complexante e a concentração remanescente após a adição. Da definição acima, podemos escrever:

$$F_o(x) = \frac{C_M}{|M|} \quad (2) \quad , \quad \text{onde } C_M = \text{concentração total do íon metálico ou concentração analítica.}$$

$|M|$ = concentração do íon metálico no equilíbrio.

A função $F_o(x)$ é particularmente importante quando o método experimental é sensível às variações na concentração do íon metálico e isso acontece na polarografia e na potenciometria direta, com duas ressalvas. No método polarográfico devemos ter um processo reversível na gota de Hg e com relação à potenciometria, a dificuldade em obter eletrodos seletivos que respondam reversivelmente aos íons metálicos deve ser considerada.

A obtenção de valores de $F_o(x)$, seja por polarografia, seja por potenciometria, está vinculada a variações ou no $E_{1/2}$ da onda polarográfica ou no potencial do eletrodo, quando à solução que contém o íon metálico em concentração C_M , é adicionado o ligante. A concentração do metal livre passa a ser $|M|$, menor que C_M . Podemos fazer uma analogia do sistema metal/sem complexante, metal/com complexante, com uma pilha de

concentração e mostrar que:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \log \frac{C_M}{|M|} \quad (3)$$

$$\frac{C_M}{|M|} = F_o(x) = \text{antilog} \frac{\Delta E \cdot n}{0,05916} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (4)$$

Da equação (4) é evidente que quanto maior for o deslocamento do potencial pela adição do ligante, maior será o grau de complexação, $F_o(x)$. A relação dessa função com as constantes de estabilidade pode ser demonstrada da seguinte maneira:

$$C_M = |M| + |ML| + \dots + |ML_n|$$

$$C_M = |M| + \beta_1 |M||L| + \dots + \beta_n |M||L|^n$$

$$F_o(x) = \frac{C_M}{|M|} = \frac{|M| + \beta_1 |M||L| + \dots + \beta_n |M||L|^n}{|M|}$$

$$F_o(x) = 1 + \beta_1 |L| + \dots + \beta_n |L|^n \quad (5)$$

A partir de valores de $F_o(x)$, o cálculo das constantes de estabilidade valendo-se da equação (5) pode ser feito pelo clássico método gráfico de Leden ou por resolução de equações simultâneas niveladas, conforme será esclarecido no capítulo V.

II-3.2. NÚMERO MÉDIO DE LIGANTES, $\bar{n}$

O número médio de ligantes ($\bar{n}$) é uma medida do número médio de moléculas do ligante que se coordenam ao íon metálico, após introdução do agente complexante à solução contendo o metal. A função foi introduzida por Bjerrum e se baseia em medições da concentração do ligante livre em solução. A relação com as constantes de estabilidade pode ser deduzida através das seguintes equações:

$$\begin{aligned}
 C_L - [L] &= [\text{ligante}]_{\text{complexado}} = [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] \\
 \bar{n} &= \frac{C_L - [L]}{C_M} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n]}{[M] + [ML] + \dots + [ML_n]} \\
 \bar{n} &= \frac{\beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \dots + n\beta_n[M][L]^n}{[M] + \beta_1[M][L] + \dots + \beta_n[M][L]^n} \\
 \bar{n} &= \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (6)
 \end{aligned}$$

Da observação das equações (5) e (6) pode-se notar que para complexos mononucleares as funções $F_0(x)$ e $\bar{n}$ dependem exclusivamente da concentração do ligante em solução (ligante de equilíbrio). Esta conclusão é importante pois a análise de dados experimentais poderá dirimir dúvidas sobre a formação de complexos polinucleares, onde os valores das funções $F_0(x)$ e $\bar{n}$ dependem também da concentração do metal.

II-3.3. RELAÇÃO ENTRE $F_0(x)$ E $\bar{n}$

A relação entre as duas funções auxiliares, $F_0(x)$ e $\bar{n}$, foi feita pela primeira vez por FRONAEUS ⁶⁰ ao estabelecer um método de obtenção de valores de $F_0(x)$ a partir de medidas de $\bar{n}$:

$$\frac{\partial F_0(x)}{\partial |L|} = \beta_1 + 2\beta_2 |L| + 3\beta_3 |L|^2 + \dots + n\beta_n |L|^{n-1} \quad (7)$$

$$\frac{\bar{n}}{|L|} = \frac{\beta_1 + 2\beta_2 |L| + 3\beta_3 |L|^2 + \dots + n\beta_n |L|^{n-1}}{1 + \beta_1 |L| + \beta_2 |L|^2 + \dots + \beta_n |L|^n} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{de (7) e (8)} \rightarrow \frac{\bar{n}}{|L|} &= \frac{\frac{\partial F_0(x)}{\partial |L|}}{F_0(x)} = \frac{\partial F_0(x)}{F_0(x)} \cdot \frac{1}{\partial |L|} \rightarrow \\ &\rightarrow \bar{n} \cdot \frac{\partial |L|}{|L|} = \frac{\partial F_0(x)}{F_0(x)} \end{aligned} \quad (9)$$

Integrando a equação (9) entre os limites de concentração 0 e L , temos:

$$\ln F_0(x) = \int_0^{|L|} \bar{n} \cdot d \ln |L| \quad (10)$$

$$\text{ou na forma mais comum: } \log F_0(x) = \int_0^{|L|} \bar{n} \cdot d \log |L| \quad (11)$$

A equação (11) mostra que a integração da curva $\bar{n} \times \log |L|$, por métodos explicitados no capítulo V, resulta no valor de $\log F_0(x)$.

II-4. MÉTODOS PARA AQUISIÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS

A escolha do método analítico a ser empregado na determinação de constantes de estabilidade é um dos fatores mais importantes para a obtenção de resultados satisfatórios. Geralmente utiliza-se uma propriedade do sistema que varie com o grau de complexação e que possa ser relacionada com as espécies que estão sendo formadas.

HARTLEY ¹ propôs dois grupos em que os métodos experimentais utilizados na determinação de constantes de estabilidade podem ser situados. No primeiro grupo enquadram-se os métodos em que a propriedade a ser medida é função do número de moléculas presentes e no outro estão os métodos em que a medição vai depender da atividade das moléculas. Segundo essa classificação, os métodos espectroscópicos situam-se no primeiro grupo e os eletroquímicos e de distribuição no segundo.

Dentre os inúmeros métodos utilizados na determinação de constantes, os mais empregados são a potenciometria e a espectrofotometria. Este último está vinculado com a absorção de luz pelas espécies complexas a serem formadas e num determinado comprimento de onda, cada espécie tem sua participação na medição da propriedade física, que no caso é a absorvância. Isso confere ao método uma importância muito grande porque o número de espécies e o modelo químico podem ser determinados ^{61,62}.

Um dos problemas que o método espectrofotométrico apresenta e que se constitui numa das vantagens da potenciometria é a exatidão e precisão 63-65; além disso, a técnica potenciométrica permite o trabalho com concentrações muito baixas de íons metálicos. A limitação da potenciometria é a disponibilidade de eletrodos que respondam reversivelmente às variações nas atividades das espécies presentes, seja por equilíbrios de óxido-redução ou por gradientes de difusão das espécies por membranas seletivas. Uma excelente comparação entre os dois métodos no que concerne a estudos de estabilidade de complexos é encontrada na referência 66.

Dependendo das características do sistema a ser estudado, a utilização dos métodos potenciométrico e espectrofotométrico pode não ser recomendada. Já foram feitos muitos trabalhos no estudo de constantes de estabilidade baseados em dados obtidos por métodos espectroscópicos (infravermelho, Raman, nmr), de distribuição e calorimétricos. Técnicas eletroquímicas como polarografia, condutometria e voltametria também têm aplicações nesse campo.

Seja qual for o método adotado na determinação das constantes de estabilidade de um sistema metal/ligante, o importante é que os dados experimentais possam ser relacionados com os parâmetros desejados da maneira mais precisa possível e para tanto, a escolha do modelo químico correto tem papel decisivo. Nesse sentido, o estudo do sistema por mais de um método é fortemente recomendado.

II.4.1. UTILIZAÇÃO DE SISTEMAS COMPETITIVOS NO ESTUDO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE

Muitas vezes não é possível trabalhar-se com as espécies presentes no sistema em estudo em razão das dificuldades experimentais na aquisição de informação. Nesses casos é necessária a presença de uma espécie "estranha" ao sistema (metal ou ligante) que atue como indicador auxiliar da formação de complexos. Esta espécie precisa interagir com uma das espécies do estudo principal e a medição da variação na sua concentração devido à interação deve ser possível. Sistemas assim definidos são chamados competitivos ou indiretos.

A aplicação de sistemas competitivos em polarografia exige que o íon metálico auxiliar se reduza reversivelmente no eletrodo gotejante de Hg antes que o íon metálico em estudo. Para a espectrofotometria o requisito é que se conheça a absorvidade molar das espécies formadas com a espécie auxiliar, que tanto pode ser um íon metálico como um ligante.

Os sistemas competitivos são mais encontrados na potenciometria, principalmente quando o íon H^+ atua como espécie auxiliar no cálculo da concentração do ligante livre. O método é empregado quando o ligante é a base conjugada de um ácido fraco e existe a competição entre o próton e o íon metálico. As variações na concentração de H^+ são convenientemente medidas com um eletrodo de vidro.

Relacionados também com o método potenciométrico podemos citar sistemas competitivos em que a espécie auxiliar é um íon metálico ou um ligante. No primeiro caso devemos ter um eletrodo que responda reversivelmente ao íon metálico auxiliar e no segundo, um sistema de medição para a concentração da espécie auxiliar.

A utilização de métodos competitivos é muito importante e numerosos trabalhos têm sido feitos com base neles. Todavia existe uma série de aspectos para os quais devemos estar atentos e que podem ser fontes de erros se não tomarmos os devidos cuidados. Entre eles pode-se citar a necessidade da determinação ou conhecimento prévio das espécies adicionais formadas ao se introduzir um sistema auxiliar e suas respectivas constantes de estabilidade ou formação. Não menos relevante é o fato de que no sistema em que se coloca a espécie auxiliar deve haver competição e isso só acontece quando a estabilidade das espécies não for muito diferente.

II-4.2. O SISTEMA COMPETITIVO UTILIZADO E EQUAÇÕES RELACIONADAS A ELE

Os complexos formados entre o In^{3+} e o N_3^- são incolores e isso impede o uso da espectrofotometria, pelo menos na região do visível. Em relação à técnica polarográfica, existem dúvidas quanto a reversibilidade do In^{3+} na gota de Hg; a indisponibilidade de um eletrodo reversível para íons In^{3+} , embora haja na literatura citações sobre o uso de amálgamas do metal 34, 67, torna impraticável a potenciometria direta. Devido a estas dificuldades e à excelente metodologia descrita em alguns trabalhos neste Instituto ao determinar complexos de íons metálicos com N_3^- utilizando o íon H^+ como ligante auxiliar 68, 69, optou-se por este método no presente trabalho.

A constante de dissociação do HN_3 é da ordem de 10^{-5} mol/l, que o caracteriza como um ácido fraco. Na presença de sua base conjugada, N_3^- , temos a formação de um tampão N_3^-/HN_3 que possui um pH inicial (pH_1) medido facilmente através de um eletrodo de vidro. Essa posição de equilíbrio é alterada quando adicionamos um determinado volume de solução de In^{3+} , devido ao consumo do ligante para formação de espécies complexas e pela protonação (H^+ oriundo da solução do cátion e que visa a prevenção da hidrólise), bem como pelo aumento da concentração de HN_3 . Na nova posição de equilíbrio o pH da solução passa a ser pH_2 e a diferença entre as concentrações de H^+ dadas por pH_1 e pH_2 pode ser relacionada com a concentração de N_3^- antes e

depois da complexação. A equação (23) permite o cálculo do número médio de ligantes, uma vez conhecida a concentração analítica do In^{3+} na solução.

Na sua forma mais geral, o método consiste na adição de um volume V_{H^+} de uma solução contendo H^+ em concentração C'_{H^+} a um volume $V_{\text{N}_3^-}$ de uma solução contendo N_3^- em concentração $C'_{\text{N}_3^-}$, de forma que a solução resultante contenha o tampão N_3^-/HN_3 e a força-iônica seja 2,00 M. A concentração de H^+ de equilíbrio é obtida pela medida de pH_1 e este pode ser relacionado com as concentrações de N_3^- e HN_3 através da equação:

$$\text{pH}_1 = \text{pK}_{\text{HN}_3} + \log \frac{|\text{N}_3^-|_1}{|\text{HN}_3|_1} \quad (12)$$

Ao adicionar-se um volume V_M de solução de In^{3+} com concentração dessa espécie igual a C_M ($I = 2,00 \text{ M}$) temos a passagem para uma nova posição de equilíbrio, em que $\text{pH} = \text{pH}_2$:

$$\text{pH}_2 = \text{pK}_{\text{HN}_3} + \log \frac{|\text{N}_3^-|_2}{|\text{HN}_3|_2} \quad (13)$$

O valor de $|\text{N}_3^-|_1$ será calculado pela expressão (12) quando ainda não se adicionou o metal (volume da solução = $V_{\text{H}^+} + V_{\text{N}_3^-}$). A adição do metal aumenta o volume para $V_t = V_{\text{H}^+} + V_{\text{N}_3^-} + V_M$ e $|\text{N}_3^-|_2$ é então calculado com auxílio da expressão (13). A comparação entre $|\text{N}_3^-|_1$ e $|\text{N}_3^-|_2$ não poderia ser feita pois as medições de pH_1 e pH_2 foram feitas em volumes diferentes. Por isso fazemos com que todas as concentrações se baseiem num vo

lume comum que será:

$$V_t = V_{H^+} + V_{N_3^-} + V_M \quad (14)$$

Um aspecto para o qual nem todos dão a devida atenção se relaciona com a definição sobre o volume total. Ela impõe que não existe diferença no pH do tampão ao se diluir a solução pela adição do metal. Isso só é verdade no caso de adições de volumes de metal pequenos em relação ao volume do tampão, de forma que o meio iônico não seja significativamente alterado.

Admitindo a diluição das soluções iniciais a um volume final definido pela equação (14), podemos calcular as concentrações analíticas de todas as espécies; definimos $C'_{H^+,M}$ como a concentração de íons H^+ da solução estoque de In^{3+} , para prevenção da hidrólise:

$$C_{N_3^-} = \frac{C'_{N_3^-} \cdot V_{N_3^-}}{V_t}$$

$$C_{H^+} = \frac{C'_{H^+} \cdot V_{H^+}}{V_t}$$

$$C_M = \frac{C'_M \cdot V_M}{V_t}$$

$$C_{H^+,M} = \frac{C'_{H^+,M} \cdot V_M}{V_t}$$

Cálculo das concentrações de equilíbrio antes da adição de metal

Essas concentrações dependem do pH_1 e receberão o índice 1:

$$|H^+|_1 = \text{antilog} (-pH_1)$$

$$|HN_3|_1 = C_{H^+} - |H^+|_1$$

$$|N_3^-|_1 = C_{N_3^-} - |HN_3|_1$$

$$pK_{HN_3} = pH_1 - \log \frac{|N_3^-|_1}{|HN_3|_1} \quad (15)$$

Cálculo das concentrações de equilíbrio após a adição de metal (índice 2)

$$|H^+|_2 = \text{antilog} (-pH_2)$$

$$pH_2 = pK_{HN_3} + \log \frac{|N_3^-|_2}{|HN_3|_2} \quad (16)$$

A concentração de HN_3 após adição de metal ($|HN_3|_2$) vai depender de $|HN_3|_1$, da acidez da solução de In^{3+} e da ionização do ácido:

$$|HN_3|_2 = C_{H^+} - |H^+|_1 + C_{H^+,M} - (|H^+|_2 - |H^+|_1)$$

$$|HN_3|_2 = |HN_3|_1 + C_{H^+,M} - \Delta |H^+| \quad (17)$$

$$\text{onde } \Delta |H^+| = |H^+|_2 - |H^+|_1$$

Da expressão (16) podemos chegar a:

$$|N_3^-|_2 = \text{antilog} \left[pH_2 - pK_{HN_3} + \log (|HN_3|_1 + C_{H^+,M} - \Delta|H^+|) \right] \quad (18)$$

Cálculo de número médio de ligantes ($\bar{n}$)

$$\bar{n} = \frac{|N_3^-|_{\text{complexado}}}{C_M}$$

$$\text{antes da complexação: } C_{N_3^-} = |N_3^-|_1 + |HN_3|_1$$

$$\text{após a complexação: } C_{N_3^-} = |N_3^-|_2 + |HN_3|_2 + |N_3^-|_{\text{complexado}}$$

$$|N_3^-|_{\text{complexado}} = |N_3^-|_1 - |N_3^-|_2 + |HN_3|_1 - |HN_3|_2 \quad (19)$$

$$\text{definimos } |N_3^-|_1 - |N_3^-|_2 = \Delta|N_3^-| \quad (20)$$

$$\text{da equação (17): } |HN_3|_2 - |HN_3|_1 = C_{H^+,M} - \Delta|H^+| \quad (21)$$

Aplicando as equações (20) e (21) na equação (19):

$$|N_3^-|_{\text{complexado}} = \Delta|N_3^-| - C_{H^+,M} + \Delta|H^+| \quad (22)$$

$$\bar{n} = \frac{\Delta|N_3^-| - C_{H^+,M} + \Delta|H^+|}{C_M} \quad (23)$$

Da lei da ação das massas podemos inferir que para uma determinada concentração de In^{3+} , à medida que aumentamos a concentração de N_3^- vão se formando complexos com valores maiores de $\bar{n}$. Para que a análise do sistema seja bem feita é neces-

sário que tenhamos informação sobre todas as espécies formadas. Isso é conseguido desde que se obtenham pontos experimentais numa ampla faixa de concentração de ligante e portanto preparam-se tampões N_3^-/HN_3 com razão de concentrações variadas. A cada tampão faz-se uma adição de solução de In^{3+} para obtermos os correspondentes valores de $\bar{n}$ e $|N_3^-|_2$. A integração da curva de formação ($\bar{n} \times \log|N_3^-|$) conduz aos valores de $F_0(x)$, com os quais podemos determinar as constantes de estabilidade.

A utilização de tampões com concentrações diferentes das espécies constituintes faz com que o meio iônico não seja o mesmo para todos os tampões. O fato da força-iônica das soluções manter-se constante não garante que os coeficientes de atividade das espécies se mantenham constantes, pois a utilização de tampões com concentrações diferentes pode alterar significativamente o meio iônico (razão entre $|N_3^-|$ e $|ClO_4^-|$ vai tornando -se diferente). O pK_{HN_3} utilizado na equação (18) será aquele determinado pela expressão (15), para cada solução de estudo. O erro que cometemos adotando esse pK será unicamente devido à pequena diluição da solução pela adição do metal, mas muito menor do que se utilizássemos um pK médio ou da literatura. A literatura cita casos em que o uso indevido de valores de pK pode acarretar erros no cálculo de constantes de estabilidade de 70,71.

III - CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE

MEDIÇÃO DE pH

III-1. O ELETRODO DE VIDRO

O uso do método competitivo onde a variação da concentração hidrogeniônica atua como indicação de formação de complexos, requer que a medição de pH das soluções seja feita da maneira mais exata possível. O sistema de medição de pHs* englobou um peagômetro e um eletrodo de vidro combinado.

O eletrodo de vidro funciona como indicador de íons H^+ pois em solução, sua membrana desenvolve um potencial dependente da atividade dos íons H^+ . DOLE ⁷³ propôs um interessante mecanismo de resposta do eletrodo de vidro aos íons H^+ , segundo o qual a membrana atua como eletrodo de hidrogênio em suas duas faces. O potencial que se mede é função da diferença de potencial entre as duas pilhas formadas:

* O termo pHs deve ser entendido como o plural de pH, de maneira que existe equivalência entre "os diversos valores de pH das soluções" e "os pHs das soluções". A crítica de que não se adiciona s a símbolos deixa de ter sentido se observarmos que pH representa uma grandeza cujo símbolo também é pH ⁷². A pluralização do termo pH refere-se à grandeza cuja de nominação é pH, não se constituindo numa transgressão às regras normativas.

OBS.: Não confundir pHs (plural de pH) com o pH de uma solução - padrão (geralmente definido como pHs), que no presente trabalho é denominado pH_R .

A primeira pilha (I) seria constituída pelo eletrodo de referência interno (Ag/AgCl) e a parede interna da membrana, imersos na solução de HCl 0,1 M (padrão); a pilha assim formada apresenta potencial constante. Na segunda pilha (II) temos a parede externa da membrana (em contato com a solução de estudo) e o eletrodo de referência externo. No caso de eletrodos combinados, o contato entre solução de estudo e eletrodo de referência é feito por uma membrana porosa, comumente denominada "frita", à qual está associado um potencial de junção líquido-líquido. O potencial da pilha II, desprezando-se o potencial de junção ou reduzindo-o a um mínimo constante, dependerá da atividade dos íons H^+ da solução em estudo.

DURST ⁷⁴ fez uma breve resenha sobre teorias que explicam a resposta do eletrodo de vidro pelo aparecimento de uma diferença de potencial na interface vidro-solução. Segundo o autor, a teoria de que esse potencial é devido à difusão dos íons H^+ pela membrana não é correta pois vários estudos mostraram que o H^+ liga-se à rede cristalina de silicato da camada hidratada da membrana e contribui muito pouco na condução da pequena corrente que passa através do vidro; a maior parte da corrente é transportada por íons Na^+ ⁷⁵. O mecanismo de resposta do eletrodo de vidro relaciona-se com um processo de troca iônica na camada hidratada da membrana de vidro, de forma que a distribuição de cargas cria um potencial (potencial-Donnan) vinculado ao equilíbrio termodinâmico entre o eletrólito e o vidro. VASSOS ⁷⁵ descreve tal equilíbrio relacionando a energia livre com o potencial através da seguinte equação:

$$\Delta G_{\text{eltroqumico}} = \Delta G_{\text{qumico}} + nFE$$

de forma que no equilbrio $E = \frac{-\Delta G_{\text{qumico}}}{nF}$

Com relao ao potencial de juno, RAMETTE ⁷⁶ mostra que variaes no valor de E_j (troca no potencial de juno quando a soluo de referncia para calibrao substituída pela soluo de estudo) de 1 mV provocam erros no pH medido de aproximadamente 0,02 unidades de pH. O estudo de ANGNES ⁷⁷, pode nos dar uma idia do erro que cometemos ao substituirmos uma frao do eletrlito suporte por ons H^+ . O autor mostra que numa soluo de NaCl mantida a $I = 2,00$ M com $NaClO_4$, a variao do potencial (medido com eletrodo de Ag/AgCl) da ordem de 8 mV a cada mol/l de $HClO_4$ adicionado. No presente estudo no foram feitas medies de pHs muito menores que 2, de forma que a mxima variao na concentrao de H^+ seria de 0,01 mol /l ou 0,08 mV. Admitindo-se que a cada 59,16 mV tenhamos uma variao de 1,000 unidades de pH (25C), 0,08 mV representam um erro de aproximadamente 1 milsimo de unidade de pH, que a preciso do aparelho utilizado. O potencial de juno passa a ser significativo em solues onde a concentrao de H^+ mais elevada.

III-2. TRANSFORMAÇÃO DO POTENCIAL EM pH, FEITA PELO APARELHO

O processo convencional de calibração de um eletrodo de vidro consiste na utilização de duas soluções-tampão com pHs muito bem determinados. Para que se possa entender o processo envolvido na calibração é necessário tomar conhecimento da função de dois comandos de um peagômetro. O primeiro, geralmente definido como "AJUSTE", impõe à memória do aparelho o valor do pH nominal de um dos tampões, quando o eletrodo é imerso na solução contendo o tampão. Ao colocarmos o eletrodo no segundo tampão, o valor que aparecerá no mostrador do aparelho para o pH da solução será função da diferença de potencial entre essa solução e a solução do primeiro tampão, que serve de referência. Cada 59,16 mV de diferença de potencial deveriam provocar uma variação de 1,000 unidades de pH (25°C) em relação ao pH adotado como referência (pH nominal do 1º tampão). Como dificilmente a relação teórica entre potencial e pH é comprovada na prática (falhas na composição da membrana), o pH lido para o segundo tampão será ligeiramente diferente do seu valor nominal.

O ajuste necessário para que a leitura do pH do segundo tampão coincida com seu valor nominal é feito por intermédio do botão "SLOPE" ⁷⁸. O mecanismo de funcionamento desse comando é simples: quando o "SLOPE" marca 100%, a memória do aparelho converte 59,16 mV de variação de potencial em variação de 1,000 unidades de pH. Se a resposta do eletrodo for

não-nernstiana, a mudança no valor do "SLOPE" compensa o desvio. Um valor de "SLOPE" igual a 101% significa que a memória do aparelho converte $59.16 \times 1,01 = 59,75$ mV em 1,000 unidades de pH.

O acerto do pH do segundo tampão já deveria calibrar o sistema de medição, mas geralmente existem interações eletrônicas entre os dois comandos. Ao utilizarmos o botão "SLOPE" pode ocorrer uma interferência no ajuste inicial de maneira que ao medirmos novamente o pH do primeiro tampão, o valor lido será um pouco diferente do valor nominal. O ajuste dos valores de pH para os tampões é feito iterativamente com os comandos "AJUSTE" e "SLOPE" até que os pHs lidos sejam iguais aos pHs nominais dos tampões.

A indisponibilidade de tampões convencionais com pHs definidos em $I = 2.00$ M implicou o uso dos chamados "pseudotampões". São soluções com concentração de H^+ muito bem definida e força-iônica acertada ao valor desejado com eletrólito suporte apropriado. No presente estudo trabalhou-se com soluções de $HClO_4$ 0,01000M e 0,001000 M, com $I = 2,000$ M completada com $NaClO_4$. A tentativa de calibração do sistema de medição com o método antes descrito resultou em fracasso, pois para que o ajuste com os dois "pseudotampões" fosse feito era necessário um valor de "SLOPE" maior que 101%, limite máximo do aparelho.

Além das dificuldades técnicas com o aparelho, o método dos dois tampões apresenta o inconveniente da dificuldade no ajuste dos pHs e na imprecisão que podemos cometer ao nos basearmos em apenas duas soluções para avaliação do desvio do eletrodo.

III-3. ESTUDOS SOBRE CALIBRAÇÃO DE ELETRODOS DE VIDRO

A necessidade de medições precisas de pH na determinação de constantes alargou bastante o campo de pesquisa sobre o estudo e calibração de eletrodos de vidro 79-84. Já foi demonstrado que a transformação de valores de atividades de íons H^+ (através de leituras diretas de pH) em concentrações, por avaliação do coeficiente de atividade 85, não é muito segura 83,86.

A maioria dos trabalhos realizados sobre a calibração do eletrodo aborda o assunto partindo da premissa que os coeficientes de atividade das espécies em solução são mantidos constantes e que um eventual potencial de junção entre eletrodos indicador e de referência depende fundamentalmente do íon H^+ . Apesar dos estudos serem feitos em condições experimentais diferentes, todos equacionam o problema mostrando que o potencial medido pelo aparelho é função do potencial da célula (relacionado com a concentração de íons H^+), do potencial de junção e do potencial de assimetria do eletrodo de vidro. Este último aparece devido a falhas na estrutura e composição das superfícies interna e externa da membrana de vidro, variando lentamente com o tempo de uso e à medida que o eletrodo torna-se mais ou menos hidratado e contaminado por outras soluções 75.

A calibração do eletrodo com uma solução que tenha concentração de íons H^+ conhecida e a mesma força-iônica das de-

terminações a serem feitas, para posteriores extrapolações valendo-se da relação da equação de Nernst (59,16 mV/ 1,000 unidades de pH a 25°C), elimina problemas com o potencial assimétrico pois este é específico para cada eletrodo. O procedimento tem dois problemas: considera que a resposta do eletrodo é nernstiana e supõe que o potencial de junção é o mesmo para a solução de calibração e a solução de estudo. BIEDERMANN e SILLÉN ⁵³, a exemplo do que fez ANGNES ⁷⁷, mostraram que existe uma dependência linear entre a acidez da solução e o potencial de junção, e que para pHs maiores que 3, o potencial de junção pode ser desprezado.

Com base nesses problemas, o método mais confiável para determinação de concentração de íons H^+ através de pH parece ser a construção de uma curva de calibração onde são locados pontos de pH medido versus pH calculado, resultantes da titulação de um ácido com uma base em força-iônica controlada. Mc BRYDE ⁸⁰ construiu diversas curvas de calibração para soluções de HCl, trabalhando em diferentes valores de força-iônica e com vários eletrodos de referência e peagômetros. O autor obteve um conjunto de retas paralelas e expressou a relação linear entre pH calculado (pH) e pH medido (pH') pela expressão:

$$pH' = m. pH + b ,$$

onde m representa o coeficiente angular da reta e b o coeficiente linear.

Neste trabalho foi utilizada uma variante do método empregado por Mc Bryde e construiu-se um gráfico de potencial me dido versus pH calculado. O coeficiente angular da reta obti da representa um importante parâmetro do eletrodo, denominado slope e que expressa a relação entre potencial e pH. Em condições ideais, o slope assume o valor de 59,16 mV/unidade de pH (25°C). O passo seguinte é a calibração do peagômetro com uma solução contendo H^+ em concentração previamente determina da, nas mesmas condições de força-iônica em que foi feito o gráfico E medido versus pH calculado e das soluções cujos pHs deseja-se determinar. Nessas bases, SILVA ⁸⁷ mostrou como um pH'_x , medido experimentalmente, pode ser convertido no pH verdadeiro, pH_x :

$$pH_x = \frac{(S_A - S_N) \cdot pH_R + pH'_x \cdot S_N}{S_A} \quad (24)$$

em que S_A = slope real do eletrodo de vidro, determinado experimentalmente

S_N = slope ideal do eletrodo de vidro

pH_R = pH da solução de referência, com concentração de íons H^+ conhecida.

Um enfoque diferente daquele mostrado por Silva pode ser útil na compreensão da expressão (24) e do significado do termo S_A . Para tanto, devemos imaginar duas retas num gráfico de potencial medido versus pH calculado, com coeficientes angulares S_A e S_N , representando um eletrodo real e um ideal respec

tivamente (figura 1). A reta com coeficiente angular S_A pode ser considerada como a curva de calibração e num certo ponto P , ela cruza com a reta que representa um eletrodo ideal. O ponto P corresponde ao pH em que o eletrodo foi calibrado, pH_R .

Ao colocarmos o eletrodo numa solução de trabalho, a resposta não-nernstiana faz com que meçamos um potencial E_x , transformado no falso pH'_x pela memória do aparelho. Esse potencial, de acordo com a curva de calibração, é função do verdadeiro pH da solução de trabalho, pH_x . Os coeficientes angulares das duas retas, S_A e S_N , podem ser escritos como se segue:

$$S_N = \frac{(E_x - E_R)}{(pH_R - pH'_x)} \quad (25)$$

$$S_A = \frac{(E_x - E_R)}{(pH_R - pH_x)} \quad (26)$$

A combinação das equações (25) e (26) e resolução para pH_x permite chegar à equação (24). Quando $S_A = S_N$, $pH_x = pH'_x$, significando que as duas retas são coincidentes desde que previamente tenha se calibrado o eletrodo com o pseudotampão (solução de pH conhecido = pH_R). Se a calibração não fosse feita, as retas obtidas não teriam nenhuma relação entre si.

Uma vez adotado esse método, a sistemática para medições de pH consistiu em prévia calibração do eletrodo, medição do

Figura 1 - Determinação do slope do eletrodo de vidro por método gráfico

pH (pH'_x) e cálculo do pH verdadeiro (pH_x) utilizando a equação (24). O pseudotampão adotado foi uma solução de HClO_4 0,01000 M com NaClO_4 1,990 M.

Quando se utiliza a equação (24) para corrigir valores de pH obtidos experimentalmente, deve-se ter consciência da influência de eventuais desvios nos valores de S_A e pH_R . É evidente que quanto menor for a diferença entre o pH medido (pH'_x) e pH_R , menor será a repercussão do desvio dos parâmetros no valor de pH corrigido (pH_x). A análise por propagação de erros em relação a estudos estatísticos feitos com os parâmetros pH_R e S_A , permite concluir que desvios no valor de pH_R provocam erros maiores do que desvios no valor de S_A ⁸⁸. Portanto, a calibração inicial do sistema de medição de pH tem papel fundamental nas determinações a serem efetuadas.

III-4. A DETERMINAÇÃO DO SLOPE DO ELETRODO DE VIDRO

Para corrigir as medidas de pH com auxílio da expressão (24), foi necessário determinar o valor do termo S_A , o slope do eletrodo de vidro. Com esse objetivo foram feitas adições de volumes conhecidos de solução HClO_4 ($C_{\text{H}^+} = 0,0250\text{M}$, $I = 2,000\text{M}$) (solução A) a 5,03 ml de solução de NaClO_4 2,00 M, de forma que a cada adição de ácido a concentração de íons H^+ na solução de trabalho fosse conhecida e o potencial resultante pudesse ser medido. Os resultados de duas séries de medições : estão mostrados na tabela (III-1) e os pontos experimentais foram levados a um gráfico de potencial versus pH calculado (figura 2).

A análise do gráfico da figura 2 mostra que a linearidade não existe em toda faixa de pH. Pensou-se inicialmente, que em pHs acima de 3-4 pudesse haver alguma influência de CO_2 dissolvido na solução e foram feitas novas medições (tabela (III-2)) com borbulhamento de N_2 durante as adições de ácido. Os resultados obtidos, conforme observa-se na figura 3, não diferiram muito daqueles encontrados sem borbulhamento de N_2 .

Na região de pHs maiores que 3 a relação E/pH torna-se progressivamente maior, quando deveria ocorrer o contrário caso houvesse influência do CO_2 . Nas primeiras adições da solução ácida, a contribuição do H^+ originário do H_2CO_3 não é desprezível e a concentração hidrogeniônica na solução seria maior

Tabela III-1 - Determinação do slope do eletrodo de vidro, pela "titulação" de 5,03 ml de NaClO_4 2,00M com solução A (HClO_4 0,0250M, $I = 2,000\text{M}$) a $25,0^\circ\text{C}$.

Volume solução A (ml)	E medido (mV)		pH calculado
	1 ^a -titulação	2 ^a -titulação	
.025	126.6	-	3.907
.030	143.3	-	3.828
.035	151.2	150.3	3.762
.045	164.7	163.3	3.654
.055	173.6	172.2	3.568
.065	180.0	178.3	3.496
.080	187.0	186.3	3.407
.095	192.5	192.1	3.334
.115	199.1	197.9	3.253
.140	204.9	204.0	3.169
.170	210.4	209.6	3.087
.200	215.0	214.4	3.019
.235	219.4	218.7	2.952
.270	223.1	222.4	2.895
.310	226.9	226.2	2.838
.350	230.0	229.2	2.789
.400	233.4	232.5	2.735
.450	236.4	235.4	2.688
.500	239.1	238.1	2.646
.550	241.5	240.4	2.608
.625	244.5	243.4	2.559
.700	247.2	246.3	2.515
.775	249.4	248.8	2.477
.850	251.5	250.7	2.442
.950	254.1	253.2	2.401
1.050	256.4	255.4	2.365
1.150	258.5	257.3	2.332
1.300	261.0	260.2	2.290
1.450	263.3	262.4	2.252
1.600	265.4	264.3	2.219
1.800	267.6	266.8	2.181
2.000	269.6	268.3	2.148
2.250	271.8	270.7	2.112
2.500	273.7	272.5	2.081
2.800	275.6	274.5	2.049
3.100	277.2	276.3	2.021
3.300	278.2	-	2.004
3.700	279.6	278.9	1.975
4.100	281.1	280.3	1.950
4.500	282.4	281.7	1.928

Figura 2 - Determinação do slope do eletrodo de vidro pela adição de volumes de uma solução padrão ácida a uma alíquota de solução de NaClO_4 2,00M (dados da Tabela III-1)

Tabela III-2 - Determinação do slope do eletrodo de vidro, pela "titulação" de 5,03 ml de NaClO_4 2,00M com solução A (HClO_4 0,0250M, $I = 2,000\text{M}$) e borbulhamento de N_2 ($25,0^\circ\text{C}$).

Volume solução A (ml)	E medido (mV)			pH calculado
	1 ^a titulação	2 ^a titulação	3 ^a titulação	
.010	47.5	-	-	4.302
.015	72.5	-	-	4.127
.020	112.6	-	-	4.003
.025	131.9	123.9	125.4	3.907
.030	144.7	139.2	138.9	3.828
.035	153.4	149.8	150.7	3.762
.040	159.9	157.2	-	3.704
.045	165.3	163.3	163.8	3.654
.050	169.8	167.3	168.6	3.608
.055	173.4	172.1	172.1	3.568
.060	176.6	175.2	175.2	3.530
.070	182.4	181.2	181.5	3.464
.080	187.0	186.0	186.1	3.407
.090	190.8	189.9	190.2	3.357
.100	194.1	193.7	193.8	3.312
.110	197.1	196.6	196.7	3.271
.125	201.0	200.4	200.9	3.217
.140	204.3	203.8	204.1	3.169
.160	208.1	207.8	207.9	3.113
.190	212.8	212.6	212.8	3.041
.230	218.0	217.8	218.1	2.961
.275	222.8	222.6	222.9	2.887
.310	226.0	225.8	226.0	2.838
.350	229.2	228.9	229.3	2.789
.400	232.5	232.3	232.7	2.735
.450	235.5	235.2	235.6	2.688
.500	238.0	237.9	238.2	2.646
.575	241.4	241.4	241.6	2.591
.650	244.3	244.2	244.6	2.543
.750	247.6	247.6	248.1	2.489
.850	250.6	250.3	251.0	2.442
1.000	254.2	253.9	254.6	2.382
1.150	257.3	257.2	257.8	2.332
1.300	259.8	259.7	260.3	2.290
1.500	262.7	262.7	263.4	2.241
1.700	265.3	265.1	265.9	2.200
1.950	267.8	267.6	268.7	2.156
2.200	270.0	269.9	271.0	2.119
2.500	272.3	272.2	272.6	2.081
2.800	274.3	274.2	274.4	2.049
3.100	276.0	275.9	276.2	2.021
3.375	277.5	-	-	1.998
3.600	278.5	278.2	278.5	1.982
3.900	279.7	279.5	279.7	1.962
4.200	280.7	280.7	-	1.944

Figura 3 - Determinação do slope do eletrodo de vidro pela adição de volumes de uma solução padrão ácida a uma alíquota de solução de NaClO_4 2,00M (dados da Tabela III-2)

que a esperada. Nessas condições, para um determinado pH calculado, o potencial medido é maior do que aquele que se obteria caso a relação E medido versus pH calculado fosse linear ao longo de toda a faixa de pH e a curva encontrada seria mais parecida com a da figura 4.

Figura 4 - Desvio da linearidade da reta do gráfico E medido versus pH calculado caso houvesse influência do CO_2 dissolvido na solução.

A tentativa de fazer as adições do ácido padrão a uma alíquota que contivesse uma concentração inicialmente alta e conhecida de íons H^+ (pH inicial ~ 3) também foi infrutífera. A

exemplo dos estudos anteriores, o trecho linear só apareceu em valores de pH inferiores a 2,8, conforme mostra a figura 5. Os dados colhidos nesse experimento estão na tabela (III-3).

Observando os gráficos das figuras 2, 3 e 5, obtidos em condições experimentais diferentes, podemos formular duas hipóteses a respeito da restrição da linearidade a uma faixa de pH:

1) As concentrações das espécies em solução são aquelas previstas teoricamente e os pontos experimentais obtidos foram uma consequência de uma resposta do sistema de medição, não traduzindo uma relação linear entre potencial e pH ao longo de uma ampla faixa de pH.

2) Existe alguma fonte desconhecida de íons OH^- (eventualmente $\text{CO}_3^{=}$ ou HCO_3^- presentes no NaClO_4) que provoca a neutralização parcial dos íons H^+ de soluções diluídas com relação a essa espécie. As consequências da neutralização só são sentidas em $\text{pHs} > 3$, implicando a distorção da curva experimental dos gráficos E medido versus pH calculado.

A adoção da 1ª hipótese colocaria os gráficos das figuras 2, 3 e 5 na condição de curvas de calibração e toda medida de potencial deveria ser reportada a elas para obter-se o pH verdadeiro.

Se a 2ª hipótese for correta, podemos supor que a relação entre potencial e pH é linear numa faixa bem mais ampla do que a obtida experimentalmente (pH entre 2,0 e 2,8). A equação

Tabela III-3 - Determinação do slope do eletrodo de vidro pela "titulação" de 5,03 ml de solução de HClO_4 $1,000 \times 10^{-3} \text{ M}$ com solução A (HClO_4 0,0250M, $I = 2,000\text{M}$) a $25,0^\circ\text{C}$.

Volume solução A (ml)	E medido (mV)		pH calculado
	1 ^a titulação	2 ^a titulação	
.015	212.8	212.6	2.970
.030	215.0	215.0	2.942
.050	217.3	217.5	2.908
.075	220.4	220.7	2.869
.100	223.0	223.3	2.833
.125	225.8	225.6	2.801
.150	227.5	227.6	2.771
.175	229.9	229.6	2.743
.200	231.6	231.6	2.717
.250	234.8	234.7	2.670
.300	237.5	237.7	2.629
.350	240.0	240.1	2.592
.400	242.4	242.3	2.558
.450	244.4	244.3	2.527
.500	246.0	246.2	2.499
.575	248.6	248.6	2.461
.650	251.0	250.9	2.426
.750	253.6	253.5	2.386
.850	255.8	255.8	2.350
1.000	258.8	258.6	2.303
1.150	261.2	261.2	2.262
1.300	263.4	263.5	2.227
1.500	265.9	266.0	2.186
1.700	268.2	268.1	2.151
1.950	270.5	270.5	2.113
2.200	-	272.4	2.081
2.500	274.5	274.5	2.047
2.800	276.2	276.2	2.019
3.025	277.4	277.4	1.997
3.200	278.2	278.3	1.986
3.500	279.5	279.5	1.964

Figura 5 - Determinação do slope do eletrodo de vidro pela adição de volumes de solução padrão ácida a uma alíquota de solução de $\text{HClO}_4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (dados da Tabela III-3)

(24) poderia ser utilizada normalmente para corrigirmos um pH medido, desde que este não tenha sido afetado pelos problemas que distorceram a reta da determinação do slope do eletrodo. Um exemplo é o caso de medições de pH de tampões, onde traços de interferentes são retirados do equilíbrio e a concentração de íons H^+ não é significativamente alterada.

Um reforço muito importante para a tese de que um eletrodo de vidro deve apresentar uma resposta linear durante uma larga faixa de valores de pH é o trabalho feito por HEDWIG e POWELL ⁸⁹, que construíram o gráfico E medido versus pH calculado (na verdade, eles colocaram num gráfico dados de pH medido versus pH calculado, mas a conclusão final é a mesma) em 3 diferentes faixas de pH e com força-iônica constante. Entre pHs 2 e 3, os dados foram obtidos por titulação de HCl com NaOH e entre 4 e 5, pela adição de OH^- a um tampão Ac^-/HAc . A faixa de pH de 7 a 10 foi coberta com dados provenientes da titulação de um tampão etilenodiamina e seu sal correspondente, com NaOH.

A construção dos gráficos de pH medido versus pH calculado para as 3 titulações conduziu a 3 retas com coeficientes angulares praticamente iguais, o que equivale dizer que a resposta do eletrodo foi linear na faixa de pH de 2 a 10. O emprego de tampões nas regiões de pHs mais sensíveis a possíveis interferentes fez com que os erros fossem bastante atenuados.

Os autores também relatam que na titulação de HCl com NaOH obtiveram pontos experimentais que se alinham perfeitamente no gráfico pH medido versus pH calculado, mas somente até pH 3. Em pHs superiores a reta começa a curvar-se no sentido de valores maiores para a razão pH medido/pH calculado, a exemplo do que se observa nas figuras 2, 3 e 5. McBRYDE ⁸⁰, ao fazer a mesma titulação, concluiu que a relação só é linear para pHs inferiores a 4.

Algumas razões para a resposta não-linear do eletrodo de vidro em certas faixas de pH foram discutidas por MAY ⁸⁴. Segundo o autor, a menos que exista um excesso suficiente de ácido ou base na solução, pequenos erros tornam-se significativos. Isso acontece em pHs próximos de 7, quando o desvio da linearidade pode ser atribuído à adsorção de íons H^+ pela membrana de vidro ou dissolução do vidro produzindo íons OH^- e em pHs superiores a 11, quando a membrana passa a ser sensível a outros íons, além do H^+ . A experiência do autor mostra que para efeito de determinação do slope, as faixas de pH em que a resposta do eletrodo de vidro é linear ocorrem entre pHs 2,3 - 2,9 e 10,8 - 11,3.

A avaliação do slope do eletrodo de vidro foi feita com base nos dados experimentais que compõem os trechos lineares dos gráficos das figuras 2, 3 e 5. As retas assim definidas apresentam valores de coeficiente angular muito próximos e adotou-se para o slope do eletrodo de vidro o valor igual a 0,06065 V.

III-5. A INFLUÊNCIA DA FORÇA-IÔNICA NO pH

A necessidade da manutenção da força-iônica das soluções a 2,00 M com NaClO_4 levantou a dúvida sobre a precisão com que este valor deveria ser ajustado. Para tanto, um estudo sobre a influência da força-iônica no pH deveria ser efetuado. Sabe-se que a resposta do eletrodo de vidro é função da atividade dos íons H^+ e uma variação na força-iônica implica uma alteração dos coeficientes de atividade das espécies em solução; o resultado final é uma mudança no valor do pH.

O primeiro estudo referente a esse problema teve caráter muito genérico: mediu-se o pH de uma solução de $\text{HCl} \sim 10^{-3}$ M e adicionou-se NaCl sólido para aumentar a força-iônica da solução. À primeira vista pode-se pensar que a adição do sal diminui o coeficiente de atividade médio do HCl , como consequência da maior interação entre os íons em solução. Observou-se exatamente o contrário: à medida que adicionava-se NaCl o pH da solução diminuía, implicando que o coeficiente de atividade médio do HCl tinha valores cada vez mais altos. A explicação para tal fato envolve alguns conceitos de físico-química, conforme será mostrado adiante. Como a variação do pH foi significativa, um estudo mais apurado da influência da força-iônica foi levado a efeito.

Para que o estudo pudesse ser realizado, deveríamos medir o pH de soluções com concentrações de H^+ iguais e forças-

-iônicas diferentes. As dificuldades experimentais na preparação das soluções fizeram com que se idealizasse uma "titulação" de uma solução de HClO_4 0,01000 M com solução de HClO_4 0,0100 M e NaClO_4 4,300 M (solução B). A adição de volumes conhecidos da solução B a um volume determinado de solução de HClO_4 0,01000 M (5,03 ml) não altera a concentração de H^+ da solução resultante mas faz com que sua força-iônica aumente progressivamente; a medição do pH dessa solução após cada adição, permite que este possa ser relacionado com a força-iônica. A fim de que os valores de pH em forças-iônicas superiores a 2,00 M pudessem ser obtidos, foi feita também uma "titulação" inversa à primeira, onde ao invés de se aumentar a força-iônica da solução pela adição da solução A, fez-se o contrário: foram adicionados volumes de solução de HClO_4 0,01000 M a 5,03ml da solução B, de forma que a cada adição a força-iônica diminuía sem alterar a concentração de H^+ . Os dados obtidos nas duas "titulações" estão nas tabelas (III-4, III-5) e com eles foi feito um gráfico da variação do pH em função da força-iônica (figura 6).

Com o intuito de averiguar se a variação do pH devido à alteração na concentração salina da solução acontecia com outros sais, além do NaClO_4 , foram feitas "titulações" de solução de HCl 0,01000 M com solução contendo HCl 0,01000 M e NaCl 4,000 M (solução C). A "titulação" inversa (solução C com solução de HCl 0,01000 M) também foi realizada. Os dados experimentais estão colocados nas tabelas (III-6, III-7) e lo-

cados no gráfico pH versus força-iônica (figura 7). Pode-se concluir de maneira genérica que a relação entre pH e força-iônica independe do sal utilizado, pelo menos no aspecto qualitativo.

A observação do gráfico da figura 6 permite que façamos duas constatações. Quando a força-iônica assume o valor 2,00M o pH obtido é de aproximadamente 2,000, coincidindo com os valores de pH e força-iônica da solução utilizada na calibração do sistema de medição de pH (pseudotampão). Uma outra conclusão importante diz respeito à taxa de variação do pH em função da variação da força-iônica. O coeficiente angular da reta é de aproximadamente 1 unidade pH/4 mol /l em força-iônica, o que representa um deslocamento de 1 milésimo de pH a cada 0,004 mol/l de variação na força-iônica.

O cálculo do número de ligantes ($\bar{n}$) requer medidas de pH muito precisas e dependendo da faixa de concentração de ligante livre, flutuações de milésimos de pH podem conduzir a erros apreciáveis. Tal fato impõe que a força-iônica das soluções seja ajustada com precisão suficiente para não provocar erros nas medições de pH e sempre que possível, esta será mantida ao valor de 2,000 M.

A explicação para a influência da força-iônica no pH deve ter como ponto de partida o estudo de como variam os coeficientes de atividade das espécies. Estes foram introduzidos co

Tabela III-4 - Determinação da influência da força-iônica no pH, pela "titulação" de 5,03 ml de HClO_4 0,01000M com solução B (HClO_4 0,01000M + NaClO_4 4,300M), a $25,0^\circ\text{C}$.

Volume "titulante" (ml)	pH	I (mol/l)	Volume "titulante" (ml)	pH	I (mol/l)
.000	2.620	.010	2.750	2.106	1.530
.030	2.550	.035	2.850	2.098	1.565
.050	2.500	.052	2.950	2.088	1.600
.075	2.480	.073	3.050	2.080	1.633
.100	2.462	.094	3.200	2.069	1.682
.150	-	.135	3.350	2.058	1.729
.200	2.437	.174	3.500	2.051	1.774
.300	2.410	.252	3.600	2.043	1.804
.400	2.390	.326	3.700	2.036	1.832
.500	2.370	.399	3.800	2.031	1.861
.600	2.353	.468	3.900	2.025	1.888
.700	2.335	.535	4.000	2.019	1.915
.800	2.319	.600	4.050	2.014	1.928
.900	2.305	.663	4.100	2.011	1.941
1.000	2.290	.723	4.150	2.009	1.954
1.100	2.275	.782	4.200	2.005	1.967
1.200	2.262	.838	4.250	2.002	1.979
1.300	2.250	.893	4.300	2.000	1.992
1.400	2.237	.946	4.350	1.997	2.004
1.500	2.226	.998	4.400	1.993	2.016
1.600	2.214	1.048	4.450	1.992	2.028
1.750	2.196	1.121	4.500	1.990	2.040
1.900	2.180	1.189	4.550	-	2.052
2.050	2.161	1.255	4.600	1.983	2.064
2.200	2.150	1.318	4.700	1.977	2.087
2.350	2.143	1.380	4.801	1.973	2.110
2.450	2.133	1.418	4.900	1.968	2.132
2.550	2.124	1.457	5.000	1.962	2.154
2.650	2.116	1.494			

Tabela III-5 - Determinação da influência da força-iônica no pH, pela "titulação" de 5,03 ml de solução B (HClO_4 0,01000 M + NaClO_4 4,300M) com solução de HClO_4 0,01000 M, a 25,0°C.

Volume "titulante" (ml)	pH	I (mol/l)
0.000	1.444	4.310
0.100	1.457	4.226
0.200	1.476	4.146
0.300	1.495	4.068
0.400	1.514	3.993
0.500	1.532	3.921
0.600	1.548	3.852
0.700	1.564	3.785
0.800	1.581	3.720
0.900	1.595	3.657
1.000	1.608	3.597
1.100	1.624	3.538
1.200	1.637	3.482
1.300	1.651	3.427
1.450	1.669	3.348
1.600	1.686	3.272
1.750	1.703	3.200
1.900	1.719	3.131
2.050	1.737	3.065
2.200	1.752	3.002
2.350	1.767	2.941
2.500	1.781	2.882
2.650	1.794	2.826
2.800	1.808	2.772
2.950	1.819	2.720
3.100	1.831	2.670
3.250	1.842	2.622
3.400	1.853	2.576
3.550	1.863	2.531
3.700	1.874	2.488
3.850	1.883	2.446
4.000	1.892	2.406
4.200	1.905	2.353
4.400	1.917	2.304
4.600	1.927	2.256
4.800	1.937	2.210
5.000	1.947	2.166
5.100	1.953	2.145
5.200	1.958	2.124
5.300	1.962	2.104
5.400	1.967	2.084
5.500	1.973	2.064
5.600	1.977	2.045
5.700	1.981	2.026
5.800	1.985	2.007
5.900	1.989	1.989
6.000	1.993	1.971
6.100	1.997	1.953
6.150	2.000	1.945

Figura 6 - Estudos sobre a influência da força-iônica no pH, para o sistema $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$ (dados das Tabelas III-4 e III-5)

Tabela III-6 - Determinação da influência da força-iônica no pH, pela "titulação" de 5,03 ml de solução de HCl 0,01000 M com solução C (HCl 0,01000M + NaCl 4,000M) a 25,0°C.

Volume "titulante" (ml)	pH	I (mol/l)
.000	2.622	.010
.050	2.546	.049
.100	2.506	.088
.150	2.480	.126
.200	2.460	.163
.275	2.437	.217
.350	2.419	.270
.425	2.402	.322
.500	2.387	.372
.600	2.369	.436
.700	2.351	.499
.800	2.335	.559
.900	2.320	.617
1.000	2.307	.673
1.150	2.287	.754
1.300	2.268	.831
1.500	2.246	.929
1.700	2.225	1.020
1.900	2.204	1.107
2.100	2.187	1.188
2.300	2.170	1.265
2.500	2.153	1.338
2.650	2.141	1.390
2.800	2.129	1.440
2.950	2.119	1.489
3.100	2.108	1.535
3.250	2.099	1.580
3.400	2.089	1.623
3.550	2.080	1.665
3.700	2.070	1.705
3.800	2.065	1.731
3.900	2.059	1.757
4.000	2.054	1.782
4.075	2.050	1.800
4.1501	2.046	1.818
4.250	2.040	1.842
4.350	2.035	1.865
4.425	2.032	1.882
4.500	2.028	1.899
4.600	2.023	1.921
4.700	2.017	1.942
4.775	2.014	1.958
4.850	2.011	1.974
4.950	2.006	1.994
5.050	2.002	2.014
5.125	1.999	2.029

Tabela III-7 - Determinação da influência da força-iônica no pH, pela "titulação" de 5,03 ml de solução C (HCl 0,01000 M + NaCl 4,000 M) com solução de HCl 0,01000 M, a 25,0°C.

Volume "titulante" (ml)	pH	I (mol/l)
.000	1.540	4.010
.050	1.547	3.971
.150	1.565	3.894
.250	1.582	3.821
.350	1.598	3.750
.450	1.614	3.682
.550	1.629	3.616
.650	1.644	3.552
.725	1.655	3.506
.800	1.665	3.461
.900	1.678	3.403
1.000	1.692	3.347
1.125	1.707	3.279
1.250	1.722	3.214
1.375	1.737	3.151
1.500	1.751	3.091
1.650	1.768	3.022
1.800	1.783	2.956
2.000	1.802	2.872
2.200	1.819	2.793
2.400	1.837	2.718
2.600	1.853	2.647
2.800	1.869	2.580
3.001	1.884	2.516
3.200	1.897	2.455
3.400	1.910	2.397
3.600	1.923	2.341
3.800	1.936	2.289
4.000	1.946	2.238
4.200	1.957	2.190
4.400	1.968	2.144
4.500	1.973	2.121
4.600	1.977	2.099
4.700	1.981	2.078
4.800	1.986	2.057
4.900	1.991	2.036
5.000	1.995	2.016
5.100	2.000	1.976
5.200	2.003	1.977
5.300	2.008	1.958
5.400	2.013	1.939
5.500	2.017	1.921
5.600	2.021	1.903
5.700	2.025	1.885

Figura 7 - Estudos sobre a influência da força-iônica no pH para o sistema HCl/NaCl (dados das Tabelas III-6 e III-7)

mo medida da extensão em que se desviam de seu comportamento as soluções reais em relação às soluções ideais. O gráfico da figura 8

Figura 8 - Variação do coeficiente de atividade do HCl em função da concentração (figura extraída da referência 90).

foi extraído da referência 90 e mostra que o coeficiente de atividade médio do HCl inicialmente decresce até atingir um ponto de mínimo, a partir da qual sofre uma acentuada elevação. O eletrólito que utilizamos para manter a força-iônica também é

importante; na tabela (III-8) (extraída da referência 73) pode-se notar que o coeficiente de atividade médio do HCl varia ao passarmos de um eletrólito para outro na manutenção da força-iônica e que para soluções muito diluídas os coeficientes de atividade não dependem do eletrólito empregado, como é previsto pela lei de Debye-Hückel.

Tabela III-8 - Coeficiente de atividade do ácido clorídrico (0,1M) em presença de outros cloretos (extraído da referência 73).

concentração total (mol/l)	HCl puro	HCl em LiCl	HCl em NaCl	HCl em KCl
.1	.81	-	-	-
.2	.78	.78	.78	.78
.5	.76	.78	.76	.75
1.0	.82	.86	.80	.75
2.0	1.02	1.09	.94	.84
3.0	1.35	1.47	1.17	.97
4.0	1.84	2.02	1.47	1.17

Em soluções diluídas os íons se comportam de acordo com a lei de Coulomb. Partindo dessa premissa, Debye e Hückel puderam estabelecer a célebre lei que relaciona o coeficiente de atividade médio de um eletrólito com a força-iônica da solução, através da expressão (27), válida para soluções aquosas e a 25°C:

$$-\log f_{\pm}^{A_m B_n} = 0,51 \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot \sqrt{I} \quad (27)$$

onde

$f_{\pm}^{A_m B_n}$ = coeficiente de atividade médio do eletrólito $A_m B_n$

Z_A, Z_B = cargas dos íons A e B respectivamente

$\bar{I}$ = força-iônica da solução

O aumento da força-iônica até um certo ponto provoca a diminuição do coeficiente de atividade médio. O fato pode ser entendido pela aplicação da equação (27), mas uma abordagem termodinâmica pode explicar a relação de maneira mais qualitativa e inteligível.

O potencial químico de uma espécie i (μ_i) é a variação da energia livre com o número de mols e se relaciona com a atividade da espécie (a_i) pela equação (28):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \cdot f_i \quad (28)$$

Para soluções diluídas, em que a equação de Debye-Hückel pode ser aplicada, o aumento da força-iônica implica um aumento das atrações interiônicas, que se traduz numa diminuição da energia livre. De acordo com a equação (28), a atividade da espécie i decresce, explicando a diminuição do valor de seu coeficiente de atividade.

A equação de Debye-Hückel só tem validade para soluções

diluídas, que têm comportamento semelhante ao das soluções ideais. À medida que aumentamos a concentração de uma solução, outros fatores passam a ter importância no cálculo dos coeficientes de atividade. A hidratação dos íons faz com que a atividade da água deixe de ser unitária, constituindo-se num dos fatores que alteram o comportamento da solução. Se observarmos uma das extensões da equação de Gibbs-Duhem (equação (29))

$$n_i \cdot du_i + n_{H_2O} \cdot du_{H_2O} = 0 \quad (29)$$

podemos concluir que a variação na atividade da água (e por extensão, de seu potencial químico) ocasiona a variação do potencial químico da espécie i, de forma que o resultado final é o aumento do coeficiente de atividade da espécie i.

A atração interiônica e hidratação dos íons são efeitos que se contrapõem e conduzem a um mínimo no gráfico da figura 8. STOKES e ROBINSON ⁹¹ deduziram uma equação que conjuga os dois efeitos e pode ser entendida como uma extensão da equação de Debye-Hückel:

$$\log f_{AB}^{\pm} = - \frac{0,51 \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot \sqrt{I}}{1 + 0,329 \cdot 10^8 \cdot a \cdot \sqrt{I}} - \frac{n}{v} \cdot \log a_w - \log |1 - 0,018(n-v)m|$$

onde n = número de moléculas de H_2O ligadas a uma molécula do soluto

v = número de íons por molécula de soluto

a_w = atividade da água

m = molalidade da solução

a = raio iônico

Um aspecto que não foi totalmente esclarecido diz respeito à contínua queda do pH no gráfico das figuras 6 e 7, mesmo em forças-iônicas baixas. A diminuição do pH é resultado do aumento dos coeficientes de atividade médio do HClO_4 e HCl e as faixas de concentrações em que foram obtidos os pontos experimentais, correspondem à região ascendente do gráfico da figura 8. Se observarmos tanto esse gráfico como os dados da tabela (III-8), podemos notar que o aumento do coeficiente de atividade só começa a partir de concentrações superiores a $\sim 0,5$ M, ao passo que no estudo efetuado já houve aumento a partir de concentrações iguais a 0,01 M.

A determinação de coeficientes de atividade é comumente feita por medidas baseadas em conceitos físico-químicos, como propriedades coligativas e potenciais de célula. A verificação da influência da força-iônica no pH não é um método de avaliação de coeficientes de atividade absolutos, mas teoricamente pode prever algo em relação à variação desses coeficientes com o aumento da força-iônica. A medição efetuada pelo eletrodo é função exclusiva da atividade da espécie à qual ele é sensível e desde que se mantenha constante a concentração dessa espécie, a variação no pH depende da alteração do coeficiente de atividade do íon H^+ .

O mecanismo de resposta do eletrodo de vidro às varia -

ções na atividade do íon H^+ não é bem esclarecido e talvez por isso, não se possam fazer comparações entre coeficientes de atividade do H^+ obtidos por métodos físico-químicos e por medidas de pH. Por esta razão tentou-se fazer novas medições com outro eletrodo seletivo, cujo mecanismo de resposta fosse mais simples e compreensível que o do eletrodo de vidro. Devido à facilidade de manuseio optou-se por um eletrodo de Ag^0 , sensível a íons Ag^+ .

Os estudos efetuados foram simples e sem muita preocupação com as concentrações. Utilizou-se uma solução de $AgNO_3 \sim 1 \text{ mM}$, um eletrodo de calomelano como referência (adaptado com uma ponte salina de $NaClO_4$ para reduzir ao máximo a difusão de Cl^-) e $NaNO_3$ sólido como eletrólito suporte. As medições de potencial eram realizadas após dissolução de pequenas quantidades de $NaNO_3$ à solução de $AgNO_3$ e verificou-se que houve uma contínua queda do potencial do eletrodo de prata, desde a primeira adição de $NaNO_3$ até a saturação da solução.

Da observação da equação de Nernst para o sistema Ag^+/Ag^0 , podemos concluir que um aumento na concentração de Ag^+ implica um aumento do potencial. Como a concentração de Ag^+ permaneceu constante durante as medições, a diminuição do potencial é explicada pela diminuição do coeficiente de atividade do Ag^+ ao aumentar-se a força-iônica pela adição de $NaNO_3$. Esta conclusão é confirmada pelos dados de coeficiente de atividade mé-

do AgNO_3 em diferentes valores de força-iônica (tabela (III-9)).

$m(\text{mol}/\text{Kg})$	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
$f_{\pm} \text{AgNO}_3$	0,92	0,90	0,86	0,79	0,72	0,64	0,51	0,40	0,28

Tabela III-9 Coeficiente médio de atividade ($f_{\pm}$) do AgNO_3 , em diversas concentrações e a 25°C (tabela extraída da referência (92)).

A comparação dos resultados alcançados utilizando-se o eletrodo de Ag^0 com os dados de $f_{\pm} \text{AgNO}_3$, conduz à conclusão de que as teorias existentes para explicar a variação do coeficiente de atividade do íon Ag^+ em decorrência da modificação da força-iônica se cumprem. Todavia deve existir outra explicação para a resposta do eletrodo de vidro, que é diferente da resposta dos eletrodos metálicos. Em outras palavras, vale dizer que a resposta do eletrodo de vidro não satisfaz os critérios termodinâmicos de reversibilidade, não sendo possível a aplicação da equação de Nernst. A medição de pH somente é viável com o eletrodo de vidro por causa de uma definição operacional de pH 93,94.

$$\text{pH}_{\text{obs}} = \text{pH}_{\text{ref}} + \frac{E_{\text{obs}} - E_{\text{ref}}}{2,303 \text{ RT/F}}$$

Uma vez que não é possível relacionar a resposta do eletrodo de vidro com a equação de Nernst, não se podem atribuir valores ao coeficiente de atividade do íon H^+ por medições de

pH feitas com tal eletrodo. DURST ⁹⁴, em trabalho sobre soluções de referência para verificação de propriedades físico-químicas, admite que medidas de pH representam uma quantidade física inexata de maneira que os valores de pH assumem um significado mais quantitativo em termos de equilíbrio químico somente se estabelecermos uma série de padrões de referência com composições muito bem definidas.

A definição de GUGGENHEIM ⁹⁵ sobre pH traduz bem o problema relacionado com medidas de pH:

$$\text{pH} = - \log \gamma_{\text{H}^+} \cdot |\text{H}^+|$$

onde γ_{H^+} é função dos coeficientes de atividade individuais e depende de processos de velocidade dos íons na medição do potencial. Um exemplo das variações bruscas e não muito bem entendidas pelas quais passa o coeficiente de atividade do H^+ diz respeito à medição do pH em soluções de KBr 15 M, em que γ_{H^+} atinge o valor de 4000 ⁷⁵.

A conclusão a que se pode chegar é que para os fins do presente estudo, onde se deseja obter valores de concentração do íon H^+ em equilíbrio, é fundamental que o slope do eletrodo de vidro seja determinado com precisão e que a força-iônica das soluções seja mantida a um valor constante. Estudos onde a atividade do íon H^+ deve ser determinada através de medições com eletrodo de vidro são mais complicados e envolvem o controle de outros parâmetros.

IV - PARTE EXPERIMENTAL

IV-1. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DA SOLUÇÃO DE In^{3+}

O In^{3+} sofre hidrólise facilmente e a solução que contém esse íon deve ser acidificada para prevenção do fenômeno. Como o cálculo do número médio de ligantes envolve balanços de massa precisos, a acidez que acompanha o íon metálico deve ser determinada.

Dentre os métodos usualmente empregados na determinação da acidez de uma solução que contém um íon metálico hidrolisável (titulações com NaOH utilizando potenciometria ou indicadores ácido-base, precipitação do íon metálico com NaH_2PO_4 a quente para posterior titulação do filtrado com NaOH ⁹⁶, resinas de troca iônica), optou-se pelo método da adição de padrão ⁸⁷ por não incorrer em erros decorrentes da hidrólise do cátion, sua simplicidade e precisão.

A base do método consiste em adicionar volumes conhecidos de uma solução padrão ácida (HClO_4) com força-iônica completada a 2,000 M, a uma alíquota da solução cuja acidez quer se determinar ($I = 2,000 \text{ M}$). A adição do padrão ácido provoca variações no pH, que vai sendo acompanhado potenciométricamente. A construção do gráfico $|\text{H}^+|$ encontrado pelo pH medido versus CH^+ resultante do padrão adicionado permite a obtenção de uma reta. A extrapolação para o eixo da abcissa, resulta no valor da concentração hidrogeniônica da solução que contém o íon metálico. Vale a pena ressaltar a importância da calibração do

sistema de medição de pH, pois estaremos utilizando dados provenientes de medições experimentais sujeitas a modificações profundas caso os parâmetros não estejam bem ajustados (força-iônica, slope do eletrodo, calibração inicial).

Foram feitas duas séries de medições de pH após adição da solução-padrão ácida à solução-problema (solução de In^{3+} em $I = 2,000 \text{ M}$) e os dados estão contidos na tabela (IV-1); o gráfico correspondente a estas séries de medidas é mostrado na figura 9. Uma vez confirmada a linearidade ao longo de toda faixa de pH utilizada, os dados foram analisados por regressão linear e chegou-se aos resultados da tabela (IV-2).

	C_{H^+} (mol/l) pela extrapolação	coeficiente de correlação (r)
1ª série de medidas	0,006824	0,999992
2ª série de medidas	0,006796	0,999981

Tabela IV-2 Resultados obtidos através da análise por regressão linear dos dados da tabela IV-1.

Adotando o valor médio para C_{H^+} , proveniente dos dois resultados da tabela (IV-2), a determinação da acidez da solução de In^{3+} pôde ser efetuada levando-se em conta que a solução estoque foi diluída 5 vezes para preparação da solução do cátion em $I = 2,000 \text{ M}$:

$$C_{\text{H}^+, \text{M}} = 5 \times 0,006810 = 0,03405 \text{ mol/l}$$

Tabela IV-1 - Resultados de 2 séries de medições resultantes da adição de volumes conhecidos de solução A ($C_{\text{HClO}_4} = 0,0250 \text{ M}$, $I = 2,000 \text{ M}$) a 5,03 ml de solução de In^{3+} (diluída 5 vezes em relação à solução estoque e com força-iônica = $2,000 \text{ M}$); ($T = 25,0^\circ\text{C}$).

Volume solução A(ml)	C_{H^+} adicionado ($\times 10^2$) (mol/l)	pH medido		$ \text{H}^+ $ pelo pH corrigido ($\times 10^2$) (mol/l)	
		1 ^a série	2 ^a série	1 ^a série	2 ^a série
.025	.01242	2.168	2.174	.6890	.6805
.050	.02485	2.162	2.167	.7025	.6946
.075	.03728	2.157	2.160	.7130	.7098
.125	.06213	2.147	2.150	.7372	.7329
.175	.08698	2.136	2.139	.7624	.7574
.225	.1118	2.125	2.128	.7891	.7842
.275	.1367	2.117	2.119	.8110	.8072
.350	.1740	2.103	2.106	.8495	.8433
.400	.1988	2.094	2.096	.8745	.8701
.500	.2485	2.078	2.079	.9238	.9213
.600	.2982	2.064	2.064	.9690	.9692
.700	.3479	2.049	2.049	1.020	1.020
.800	.3976	2.035	2.035	1.071	1.071
.900	.4473	2.023	2.023	1.120	1.120
1.000	.4970	2.011	2.012	1.170	1.167
1.110	.5517	2.002	2.001	1.213	1.216
1.200	.5964	1.990	1.990	1.267	1.267
1.300	.6461	1.980	1.980	1.316	1.316
1.450	.7207	1.966	1.967	1.391	1.387
1.600	.7952	1.954	1.955	1.462	1.458
1.800	.8946	1.938	1.939	1.561	1.557
2.000	.9940	1.924	1.923	1.658	1.661
2.250	1.118	1.907	1.908	1.784	1.780
2.500	1.243	1.892	1.894	1.908	1.899
2.750	1.367	1.878	1.880	2.034	2.023
3.000	1.491	1.867	1.868	2.152	2.147

Figura 9 - Determinação da acidez da solução de In^{3+} pela adição de solução-padrão ácida a uma alíquota de solução de In^{3+} (dados da Tabela IV-1)

IV-2. O MÉTODO DOS 2 TAMPÕES

A construção da curva da função de Bjerrum ($\bar{n} \times |N_3^-|$ livre) exige a preparação de tampões N_3^-/HN_3 com concentrações variadas. Isso tem geralmente sido feito em balões volumétricos com posterior adição de uma alíquota do tampão à célula de trabalho; mede-se o pH inicial (pH_1) e em seguida adiciona-se um volume de solução do íon metálico, para subsequente medição do pH_2 . Outro procedimento adotado consiste em preparar o tampão na célula mediante adição de volumes adequados dos reagentes que o constituem.

Em qualquer dos métodos citados, a grande desvantagem diz respeito à necessidade de preparação de muitos tampões para obtenção de um maior número de dados experimentais. Pensando num método alternativo, foi desenvolvido um novo procedimento fundamentado na obtenção de duas séries de valores de pH (com e sem metal), que podem ser relacionadas entre si. O método recebeu a denominação de método dos 2 tampões e as etapas a serem cumpridas na sua utilização são as seguintes:

1) Adição de um volume determinado (V_1) de solução de $NaClO_4$ 2,000 M à célula de medição.

2) Por meio de uma bureta de pistão, adicionar volumes determinados de um tampão N_3^-/HN_3 (concentrações das espécies conhecidas e $I = 2,000$ M) à célula; após cada adição do tampão, mede-se o correspondente pH, obtendo-se no fim das adições uma série de valores de pH para o tampão sem metal.

3) A célula de medição, limpa e seca, adicionar um volume determinado (V_1) de uma solução contendo In^{3+} em concentração C_M ($I = 2,000 \text{ M}$).

4) Adição de volumes de tampão N_3^-/HN_3 contendo In^{3+} em concentração C_M ($I = 2,000 \text{ M}$). Essa solução é denominada tampão com metal e os volumes adicionados, bem como as concentrações analíticas de N_3^- e HN_3 , são idênticos aos da etapa 2. Após cada adição, mede-se o pH e obtém-se outra série de valores de pH, agora para tampão com metal.

A comparação entre os valores de pH das duas séries permite obter os ΔpHs , com os quais se chega ao número médio de ligantes (item II-4.2.). O número de pontos experimentais será função dos incrementos de volumes dos tampões.

A primeira tentativa de emprego do método proposto para aquisição de valores de $\bar{n}$, foi feita com as seguintes soluções:

- NaClO_4 2,000 M
- solução de In^{3+} em concentração analítica igual a $1,966 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($I = 2,000 \text{ M}$ com NaClO_4)
- solução contendo HClO_4 e N_3^- em concentrações analíticas iguais a 0,400 M e 2,000 M respectivamente ($I = 2,000 \text{ M}$) (tampão sem metal)
- solução contendo HClO_4 e N_3^- nas concentrações do tampão sem metal e In^{3+} em concentração $1,966 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($I = 2,000 \text{ M}$). Esta solução corresponde ao tampão com metal

Para que se pudessem fazer as medições de pH, a aparelhagem necessária consistia numa bureta de pistão de 5 ml da METROHM, uma célula de 5 ml da METROHM, um eletrodo de vidro combinado, um peagômetro (MICRONAL B375) e um banho termostático, para manter a temperatura a $25,0^{\circ}\text{C}$ (figura 10). De acordo com o método proposto, volumes adequados do tampão sem metal (contido na bureta de pistão) foram adicionados sob agitação a 5,03 ml de NaClO_4 2,000 M e a cada adição media-se o pH correspondente. Essa série de valores foi intitulada na tabela (IV-3) como pH para N_3^-/HN_3 . Após adição de todo tampão sem metal, volumes idênticos de tampão com metal foram adicionados a 5,03 ml de solução de NaClO_4 com In^{3+} , originando a série de medidas de pH para $\text{N}_3^-/\text{HN}_3/\text{In}^{3+}$.

A análise dos dados obtidos foi feita através de um programa em linguagem BASIC, denominado NBARRA (vide apêndice), que se baseou nas equações desenvolvidas no item II-4.2.. Para efeito de melhor compreensão das equações necessárias para o cálculo de $\bar{n}$ e $|\text{N}_3^-|_{\text{livre}} (|\text{N}_3^-|_2)$, alguns parâmetros intermediários são também mostrados na tabela (IV-3).

Pode-se observar na tabela (IV-3) que os valores encontrados para $\bar{n}$ são incoerentes ao longo de toda a série, pois em geral a função $\bar{n}$ não assume valores maiores que 6, número máximo de coordenação da maioria dos cátions metálicos. Mesmo após a preparação de novas soluções e repetição das medições, os resultados continuaram a ser incompatíveis. Depois de algumas

discussões a respeito do problema, chegou-se à conclusão de que o longo tempo necessário para que se fizessem as medições (dispendia-se mais de uma hora em cada série) poderia favorecer a ocorrência da hidrólise do In^{3+} ao trabalharmos com o tampão sem metal.

Um outro problema aventado tem relação com as propriedades físicas do HN_3 . Esse ácido é extremamente volátil e sob agitação seu desprendimento é facilmente reconhecível. Devido ao grande volume da célula de trabalho, a saturação da mesma só ocorria com grandes quantidades de HN_3 , diminuindo a concentração dessa espécie na solução.

Figura 10 - Sistema inicialmente utilizado nas medições de pH feitas com o sistema $\text{In}^{3+}/\text{N}_3^-$

Tabela IV-3 - Determinação de $\bar{n}$ pelo método dos 2 tampões
(T = 25,0°C, I = 2,000 M)

- C_{HClO_4}	= 0,400 mol/l	} tampão sem In^{3+} (I = 2,000 M)
- $C_{\text{N}_3^-}$	= 2,000 mol/l	
- C_{HClO_4}	= 0,400 mol/l	} tampão com In^{3+} (I = 2,000 M)
- $C_{\text{N}_3^-}$	= 2,000 mol/l	
- $C_{\text{In}^{3+}}$	= $1,966 \times 10^{-3}$ mol/l	
- $C_{\text{H}^+, \text{In}^{3+}}$	= $6,810 \times 10^{-3}$ M	
- Volume de solução de NaClO_4 2,000 M na célula	= 5,03ml	

Volume do tampão (ml)	pH para N_3^-/HN_3	pH para $\text{N}_3^-/\text{HN}_3/\text{In}^{3+}$	$[\text{N}_3^-]_1$ (mol/l)	pK_{HN_3}	$[\text{N}_3^-]_2$ (mol/l)	$\bar{n}$
.030	5.480	3.906	9.49E-03	4.792	1.057E-03	.8941
.040	5.494	3.932	.01263	4.805	1.181E-03	2.423
.055	5.494	4.105	.01731	4.806	1.954E-03	4.390
.070	5.490	4.475	.02196	4.802	5.023E-03	5.171
.090	5.490	4.541	.02813	4.802	6.559E-03	7.523
.115	5.490	4.545	.03577	4.802	7.532E-03	10.91
.135	5.490	4.565	.04182	4.802	8.637E-03	13.43
.170	5.490	4.616	.05231	4.802	.01116	17.48
.210	5.490	4.632	.06413	4.802	.01329	22.41
.250	5.486	4.641	.07576	4.798	.01543	27.24
.300	5.479	4.663	.09001	4.791	.01875	32.82
.370	5.477	4.714	.1096	4.789	.02465	39.77
.450	5.474	4.878	.1314	4.789	.04130	42.36
.540	5.476	4.939	.1551	4.788	.05458	47.68
.650	5.476	5.020	.1831	4.788	.07552	51.26
.770	5.471	5.290	.2124	4.784	.1596	23.40
.900	5.470	5.316	.2428	4.783	.1911	22.85
1.110	5.470	5.357	.2893	4.783	.2455	18.77
1.400	5.470	5.375	.3484	4.783	.3034	19.39
1.800	5.462	5.394	.4217	4.775	.3836	15.90
2.300	5.458	5.402	.5021	4.771	.4667	14.50
3.000	5.456	5.412	.5978	4.769	.5662	12.60
3.900	5.455	5.419	.6988	4.768	.6696	11.36
5.000	5.455	5.424	.7976	4.768	.7694	10.90

IV-3. A UTILIZAÇÃO DE UMA NOVA CÉLULA DE TRABALHO

A atenuação dos problemas levantados no tópico anterior, poderia ser conseguida trabalhando-se com uma célula improvisada de menor volume (figura 11) e utilizando tampões N_3^-/HN_3 com razão de concentrações de 1/10. Nessa condição, os tampões são bem mais ácidos que os preparados anteriormente e uma eventual hidrólise do In^{3+} pode ser reprimida com melhor eficiência.

Foram preparadas soluções com as seguintes constituições:

- NaClO_4 2,000 M
- solução de In^{3+} em concentração analítica de $7,865 \times 10^{-4}$ mol/l e $I = 2,000$ M
- solução com N_3^- ($C_{\text{N}_3^-} = 1,990$ M) e HClO_4 ($C_{\text{HClO}_4} = 1,810$ M) ($I = 2,000$ M) (tampão sem metal)
- solução com N_3^- e HClO_4 nas concentrações analíticas do tampão sem metal e In^{3+} em concentração analítica de $7,865 \times 10^{-4}$ mol/l e $I = 2,000$ M (tampão com metal)

As medições de pH foram feitas após adições do tampão sem metal a 5,03 ml de solução de NaClO_4 2,000 M, originando a série de valores de pH para N_3^-/HN_3 ; os dados para a série pH para $\text{N}_3^-/\text{HN}_3/\text{In}^{3+}$ foram obtidos após adições do tampão com metal a 5,03 ml de solução de NaClO_4 com In^{3+} . Os resultados obtidos estão listados na tabela (IV-4), onde já estão calculados os valores de $|\text{N}_3^-|$ livre e $\bar{n}$ com auxílio do programa NBARRA. De posse desses valores foi possível construir o gráfico $\bar{n} \times |\text{N}_3^-|_2$.

Figura 11 - Esquema do sistema proposto para as medições de pH no sistema $\text{In}^{3+}/\text{N}_3^-$, com utilização da célula preparada para redução da área livre.

conforme é mostrado na figura 12.

A fim de verificar a reprodutibilidade dos dados experimentais, foram feitas mais 3 séries de medições para os tampões com e sem metal. Os resultados obtidos estão nas tabelas (IV-5), (IV-6) e (IV-7). Uma dúvida para a qual ainda não havia uma resposta satisfatória diz respeito à variação nos valores de pH para o tampão sem metal, que começam a diminuir com as adições do tampão N_3^-/HN_3 mas a partir de um certo instante tendem a aumentar.

As figuras 13a, b, c trazem os gráficos da função de Bjerrum para os resultados obtidos nas três séries de medições. Pode-se constatar que os dados contidos em cada uma das 4 tabelas (IV-4 a IV-7) permitem a construção de curvas de formação muito bem delineadas, mas sem qualquer relação entre si. A explicação para tal fato poderia estar relacionada com a metodologia dos pontos experimentais (método dos 2 tampões) e por esta razão tentou-se construir a curva de formação com base num método convencional de aquisição de dados.

Tabela IV-4 - Determinação de $\bar{n}$ pelo método dos tampões, em que a razão de concentrações de N_3^- e HN_3 é de 1/10 ($T = 25,0^\circ C$).

$$- C_{HClO_4} = 1,810 \text{ mol/l}$$

$$- C_{N_3^-} = 1,990 \text{ mol/l}$$

tampão sem In^{3+}
($I = 2,000 \text{ M}$)

$$- C_{HClO_4} = 1,810 \text{ mol/l}$$

$$- C_{N_3^-} = 1,990 \text{ mol/l}$$

$$- C_{In^{3+}} = 7,865 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

tampão com In^{3+}
($I = 2,000 \text{ M}$)

$$- C_{H^+, In^{3+}} = 2,724 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$- \text{Volume de solução de } NaClO_4 \text{ 2,000M na célula} = 5,03 \text{ ml}$$

Volume tampão(ml)	pH para N_3^-/HN_3	pH para $N_3^-/HN_3/In^{3+}$	$ N_3 _1$ (mol/l)	pK_{HN_3}	$ N_3 _2$ (mol/l)	$\bar{n}$
.030	3.826	2.735	1.233E-03	4.714	1.161E-04	1.857
.040	3.803	2.775	1.594E-03	4.705	1.713E-04	1.3546
.055	3.780	2.865	2.131E-03	4.695	2.936E-04	1.4607
.070	3.764	2.960	2.661E-03	4.688	4.684E-04	1.5541
.090	3.753	3.072	3.359E-03	4.684	7.743E-04	1.7198
.115	3.743	3.186	4.223E-03	4.679	1.273E-03	1.9164
.135	3.739	3.253	4.906E-03	4.679	1.728E-03	1.083
.170	3.732	3.340	6.089E-03	4.676	2.629E-03	1.303
.210	3.728	3.430	7.421E-03	4.674	3.932E-03	1.221
.250	3.726	3.470	8.729E-03	4.675	5.061E-03	1.408
.300	3.722	3.503	.01034	4.672	6.484E-03	1.609
.395	3.718	3.539	.01332	4.671	9.086E-03	2.049
.450	3.717	3.555	.01499	4.670	.01061	2.234
.540	3.714	3.579	.01766	4.669	.01324	2.256
.650	3.714	3.597	.02081	4.669	.01621	2.471
.770	3.714	3.610	.02411	4.670	.01931	2.724
.900	3.713	3.621	.02753	4.672	.02251	2.986
1.100	3.715	3.630	.03251	4.672	.02708	3.496
1.400	3.715	3.643	.03941	4.673	.03375	3.774
1.800	3.716	3.651	.04765	4.674	.04141	4.513
2.300	3.716	3.676	.05669	4.674	.05207	2.441
3.000	3.716	3.681	.06746	4.675	.06261	2.725
3.900	3.716	3.680	.07882	4.675	.07295	4.027
5.000	3.716	3.680	.08994	4.675	.08321	5.125

Figura 12 - Gráfico da curva de formação do sistema In^{3+}/N_3^- , construído com os dados da Tabela IV-4

Tabela IV-5 - Repetição da determinação de $\bar{n}$ pelo método dos 2
tampões, utilizando soluções preparadas da mesma
maneira que as soluções referidas na Tabela IV - 4
($C_{HN_3} = 1,810 \text{ M}$, $C_{N_3^-} = 0,180 \text{ M}$, $C_{In^{3+}} = 7,865 \times 10^{-4} \text{ M}$,
 $C_{H^+, In^{3+}} = 2,724 \times 10^{-3} \text{ M}$), a $T = 25,0^\circ \text{C}$.

Volume tampão (ml)	pH para N_3^-/HN_3	pH para $N_3^-/HN_3/In^{3+}$	$ N_3^- _1$ (mol/l)	pK_{HN_3}	$ N_3^- _2$ (mol/l)	$\bar{n}$
.010	3.880	2.590	5.038E-04	4.669	2.951E-05	.3322
.020	3.795	2.640	8.903E-04	4.646	7.152E-05	.3721
.030	3.756	2.699	1.261E-03	4.635	1.267E-04	.3776
.040	3.735	2.766	1.623E-03	4.631	1.941E-04	.3648
.055	3.715	2.874	2.157E-03	4.626	3.524E-04	.3494
.070	3.702	2.974	2.689E-03	4.622	5.629E-04	.3883
.090	3.692	3.093	3.388E-03	4.620	9.407E-04	.4553
.115	3.685	3.200	4.251E-03	4.620	1.511E-03	.5894
.130	3.680	3.249	4.765E-03	4.617	1.903E-03	.6514
.150	3.675	3.299	5.445E-03	4.615	2.448E-03	.7383
.180	3.671	3.353	6.453E-03	4.615	3.285E-03	.8756
.220	3.667	3.403	7.779E-03	4.614	4.444E-03	1.021
.255	3.664	3.433	8.923E-03	4.613	5.467E-03	1.136
.290	3.661	3.455	.01005	4.611	6.495E-03	1.239
.330	3.661	3.476	.01132	4.612	7.647E-03	1.366
.370	3.660	3.490	.01257	4.612	8.764E-03	1.522
.410	3.659	3.504	.01381	4.612	9.936E-03	1.586
.450	3.658	3.515	.01502	4.612	.01109	1.654
.500	3.657	3.525	.01652	4.612	.01248	1.778
.550	3.656	3.537	.01798	4.611	.01397	1.734
.610	3.657	3.546	.01971	4.613	.01557	1.888
.660	3.657	3.552	.02112	4.613	.01690	1.991
.720	3.658	3.558	.02278	4.615	.01841	2.168
.790	3.658	3.565	.02467	4.615	.02024	2.244
.860	3.659	3.570	.02652	4.616	.02194	2.435
.940	3.659	3.578	.02858	4.617	.02405	2.358
1.030	3.658	3.583	.03084	4.616	.02628	2.382
1.130	3.657	3.588	.03326	4.615	.02872	2.366
1.250	3.657	3.593	.03607	4.615	.03148	2.428
1.400	3.658	3.600	.03943	4.617	.03485	2.402
1.600	3.658	3.605	.04368	4.617	.03902	2.504
1.900	3.660	3.613	.04959	4.619	.04487	2.579
2.300	3.660	3.618	.05672	4.620	.05186	2.764
2.800	3.661	3.623	.06461	4.621	.05957	2.969
3.400	3.662	3.628	.07294	4.622	.06773	3.051
4.100	3.663	3.630	.08107	4.623	.07553	3.604
5.000	3.664	3.631	.09000	4.624	.08380	4.413

Tabela IV-6 - Repetição da determinação de $\bar{n}$ pelo método dos 2
 tampões, utilizando soluções preparadas da mesma
 maneira que as soluções referidas na Tabela IV - 4
 $(C_{HN_3} = 1,810 \text{ M}, C_{N_3^-} = 0,180 \text{ M}, C_{In^{3+}} = 7,865 \times 10^{-4} \text{ M},$
 $C_{H^+}, In^{3+} = 2,724 \times 10^{-3} \text{ M}), a T = 25,0^\circ C.$

Volume tampão (ml)	pH para N_3^-/HN_3	pH para $N_3^-/HN_3/In^{3+}$	$ N_3^- _1$ (mol/l)	pK_{HN_3}	$ N_3^- _2$ (mol/l)	$\bar{n}$
.030	3.826	2.806	1.233E-03	4.714	1.395E-04	-1.2038
.040	3.812	2.877	1.591E-03	4.715	2.155E-04	-1.1583
.050	3.800	2.950	1.947E-03	4.713	3.167E-04	-1.1081
.060	3.792	3.018	2.301E-03	4.712	4.405E-04	-1.03357
.070	3.785	-	-	-	-	-
.090	3.776	3.201	3.349E-03	4.708	9.857E-04	1.1629
.115	3.769	3.308	4.211E-03	4.706	1.584E-03	1.3119
.130	3.766	3.355	4.724E-03	4.705	1.978E-03	1.3942
.150	3.764	3.401	5.403E-03	4.706	2.504E-03	1.5262
.180	3.761	3.458	6.411E-03	4.706	3.378E-03	1.6296
.220	3.758	3.506	7.736E-03	4.705	4.542E-03	1.7839
.255	3.755	3.535	8.879E-03	4.704	5.579E-03	1.8904
.290	3.755	3.558	.01001	4.705	6.599E-03	1.006
.330	3.755	3.579	.01128	4.706	7.774E-03	1.109
.370	3.753	3.595	.01253	4.705	8.973E-03	1.163
.410	3.754	3.610	.01376	4.707	.01015	1.219
.450	3.753	3.620	.01498	4.706	.01131	1.287
.500	3.754	3.631	.01647	4.708	.01270	1.411
.550	3.755	3.642	.01794	4.709	.01412	1.455
.610	3.756	3.652	.01966	4.711	.01578	1.538
.660	3.756	3.658	.02107	4.711	.01712	1.616
.720	3.758	3.666	.02273	4.713	.01871	1.710
.790	3.758	3.673	.02463	4.713	.02057	1.747
.860	3.759	3.679	.02647	4.715	.02235	1.835
.940	3.760	3.685	.02853	4.716	.02434	1.916
1.030	3.761	3.691	.03079	4.717	.02654	1.980
1.130	3.762	3.696	.03321	4.718	.02887	2.097
1.250	3.763	3.703	.03602	4.720	.03171	2.045
1.400	3.764	3.708	.03938	4.721	.03497	2.184
1.600	3.765	3.713	.04363	4.722	.03906	2.376
1.900	3.765	3.719	.04954	4.722	.04492	2.436
2.300	3.766	3.725	.05667	4.723	.05193	2.586
2.800	3.766	3.729	.06456	4.724	.05966	2.787
3.400	3.767	3.731	.07279	4.725	.06738	3.428
4.100	3.767	3.732	.08102	4.725	.07515	4.026
5.000	3.768	3.732	.08991	4.726	.08318	5.120

Figura 13b - Gráfico da curva de formação do sistema $\text{In}^{3+}/\text{N}_3^-$, construído com os dados da Tabela IV-6

Tabela IV-7 - Repetição da determinação de $\bar{n}$ pelo método dos 2
tampões, utilizando soluções preparadas da mesma
maneira que as soluções referidas na Tabela IV - 4
($C_{HN_3} = 1,810 \text{ M}$, $C_{N_3^-} = 0,180 \text{ M}$, $C_{In^{3+}} = 7,865 \times 10^{-4} \text{ M}$,
 $C_{H^+, In^{3+}} = 2,724 \times 10^{-3} \text{ M}$), a $T = 25,0^\circ \text{C}$.

Volume tampão (ml)	pH para N_3^-/HN_3	pH para $N_3^-/HN_3/In^{3+}$	$ N_3^- _1$ (mol/l)	pK_{HN_3}	$ N_3^- _2$ (mol/l)	$\bar{n}$
0.010	3.836	2.513	5.191E-04	4.611	2.466E-05	.9766
0.020	3.785	2.575	8.944E-04	4.634	6.038E-05	.8610
0.030	3.732	2.641	1.272E-03	4.607	1.155E-04	.7599
0.040	3.702	2.715	1.639E-03	4.594	1.904E-04	.6521
0.050	3.683	2.801	2.001E-03	4.586	2.962E-04	.5162
0.060	3.670	2.872	2.357E-03	4.581	4.214E-04	.4922
0.070	3.661	2.942	2.711E-03	4.578	5.777E-04	.4760
0.090	3.652	3.070	3.408E-03	4.578	9.827E-04	.4598
0.115	3.645	3.178	4.272E-03	4.578	1.581E-03	.5442
0.130	3.640	3.228	4.786E-03	4.576	1.995E-03	.5719
0.150	3.637	3.280	5.465E-03	4.576	2.565E-03	.6203
0.180	3.633	3.333	6.474E-03	4.576	3.432E-03	.7171
0.220	3.630	3.384	7.801E-03	4.576	4.639E-03	.7962
0.255	3.629	3.412	8.943E-03	4.577	5.654E-03	.9230
0.290	3.629	3.434	.01007	4.579	6.669E-03	1.040
0.330	3.628	3.456	.01134	4.579	7.887E-03	1.082
0.370	3.626	3.474	.01259	4.579	9.141E-03	1.061
0.410	3.626	3.483	.01383	4.579	.01022	1.245
0.450	3.626	3.497	.01504	4.580	.01146	1.203
0.500	3.626	3.507	.01653	4.581	.01286	1.308
0.550	3.626	3.517	.01801	5.582	.01430	1.331
0.610	3.625	3.525	.01973	4.581	.01597	1.393
0.660	3.627	3.534	.02113	4.584	.01737	1.402
0.720	3.627	3.540	.02279	4.584	.01897	1.472
0.790	3.627	3.547	.02469	4.584	.02086	1.479
0.860	3.628	3.551	.02634	4.586	.02253	1.669
0.940	3.628	3.558	.02861	4.586	.02467	1.591
1.030	3.630	3.564	.03085	4.588	.02683	1.697
1.130	3.630	3.570	.03329	4.589	.02932	1.618
1.250	3.630	3.574	.03609	4.589	.03206	1.700
1.400	3.631	3.578	.03945	4.590	.03526	1.902
1.600	3.632	3.582	.04369	4.592	.03929	2.170
1.900	3.632	3.585	.04961	4.592	.04488	2.583
2.300	3.633	3.590	.05674	4.593	.05176	2.899
2.800	3.633	3.591	.06462	4.593	.05905	3.653
3.400	3.633	3.593	.07285	4.594	.06684	4.213
4.100	3.633	3.594	.08109	4.594	.07453	4.899
5.000	3.633	3.595	.08997	4.594	.08287	5.611

Figura 13c - Gráfico da curva de formação do sistema In^{3+}/N_3^- , construído com os dados da Tabela IV-7

IV-4. OBTENÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS COM UM MÉTODO CONVENCIONAL

Em vista dos resultados insatisfatórios obtidos pelo método proposto, optou-se pela preparação dos tampões N_3^-/HN_3 na célula de trabalho com posterior adição da solução de In^{3+} . No procedimento adotado foram utilizadas as seguintes soluções:

- HClO_4 0,200 M + NaClO_4 1,800 M
- N_3^- 0,200 M + NaClO_4 1,950 M
- In^{3+} $4,916 \times 10^{-3}$ M (I = 2,000 M)

A volumes constantes da solução do ácido (2,000 ml), contidos na célula de trabalho, adicionaram-se volumes crescentes de solução de N_3^- de forma que os tampões fossem sendo gerados com constituições diferentes. Vale a pena ressaltar que devido à formação de HN_3 em concentrações variadas, a força-iônica dos tampões não era exatamente 2,000 mol/l; a concentração de NaClO_4 na solução de N_3^- foi escolhida de forma que nos tampões preparados a força-iônica variasse de 1,975 a 2,025 mol/l. Na ocasião o estudo sobre a influência da força-iônica no pH não havia sido concluído e por isso não se deu muita importância à ligeira variação na força-iônica das soluções.

Após a preparação de cada tampão, media-se o pH inicial e com auxílio de uma bureta de pistão faziam-se algumas injeções de solução de In^{3+} com medição do pH da solução resultante. Com o intuito de reduzir o problema da hidrólise, a adição de metal

e leitura de pH eram feitas rapidamente. Os dados referentes a essas determinações estão na tabela (IV-8), que também contém os valores do número médio de ligantes e do ligante livre. O valor dessas variáveis foi determinado mediante o emprego do programa NBARRA, ao qual foram feitas mudanças para que pudesse se enquadrar à nova sistemática de obtenção de dados experimentais. O programa resultante foi denominado NBCONV.

A análise dos resultados encontrados na tabela (IV-8) e levados ao gráfico da figura 14, revela uma grande dispersão que impossibilita o traçado de uma boa curva média. As soluções foram novamente preparadas e as medições repetidas. Os resultados obtidos são encontrados na tabela (IV-9) e figura 15 e pode-se observar que a curva de formação também não pode ser traçada com esses pontos experimentais.

Uma explicação para os resultados insatisfatórios mostrados nas figuras 14 e 15 poderia ser o controle não muito rigoroso da força-iônica das soluções. Apesar do problema existir, pareceu pouco provável que tal fato fosse suficiente para explicar tamanhas dispersões nos pontos experimentais.

Tabela IV-8 - Determinação do número médio de ligantes($\bar{n}$) pela utilização de um método convencional. Os tampões foram preparados na célula de trabalho pela adição de volumes determinados de solução de N_3^- 0,200M + NaClO_4 1,950M a 2,000 ml de solução de HClO_4 0,200M + NaClO_4 1,950M com correspondente medição do pH_1 . Uma vez preparado o tampão N_3^-/HN_3 , foram feitas adições de volumes determinados de solução de In^{3+} , em concentração = a $4,916 \times 10^{-3}$ M ($I=2,000$ M, $C_{\text{H}^+}, \text{In}^{3+} = 0,0703$ mol/l) para medição de pH_2 ($T = 25,0^\circ\text{C}$).

Volume HClO_4 0,200M (ml)	Volume N_3^- 0,200M (ml)	Volume metal (ml)	pH_1	pH_2	C_{H^+} (mol/l) ($\times 10^3$)	$[\text{N}_3^-]_1$ (mol/l)	pK_a	$[\text{N}_3^-]_2$ (mol/l)	$\bar{n}$
2,000	2,040	-	3,240	-	.2317	2,564E-03	4,733	1,937E-03	1,130
2,000	2,040	.200	3,240	3,134	.4429	2,419E-03	4,778	1,491E-03	1,676
2,000	2,040	.400	3,240	3,019	.6357	2,341E-03	4,773	1,663E-03	1,81
2,000	2,040	.600	3,240	2,091					
2,000	2,080	-	3,340	-	.2397	4,231E-03	4,669	5,441E-03	1,670
2,000	2,080	.200	3,340	3,245	.4389	4,065E-03	4,646	2,848E-03	1,784
2,000	2,080	.400	3,340	3,143	.6303	3,912E-03	4,644	2,002E-03	1,848
2,000	2,080	.600	3,340	3,033					
2,000	2,120	-	3,475	-	.2276	5,919E-03	4,631	5,041E-03	1,804
2,000	2,120	.200	3,475	3,400	.4350	5,674E-03	4,630	4,058E-03	1,607
2,000	2,120	.400	3,475	3,317	.6249	5,449E-03	4,629	3,199E-03	1,561
2,000	2,120	.600	3,475	3,228					
2,000	2,160	-	3,540	-	.2255	7,654E-03	4,579	6,867E-03	1,131
2,000	2,160	.200	3,540	3,473	.4312	7,332E-03	4,578	5,488E-03	1,074
2,000	2,160	.400	3,540	3,404	.6197	7,037E-03	4,577	4,463E-03	1,002
2,000	2,160	.600	3,540	3,327					
2,000	2,200	-	3,659	-	.2762	9,229E-03	4,606	7,785E-03	1,107
2,000	2,200	.250	3,659	3,590	.5250	8,751E-03	4,605	6,505E-03	1,003
2,000	2,200	.500	3,659	3,518	.7448	8,321E-03	4,604	5,242E-03	1,076
2,000	2,200	.750	3,659	3,440					
2,000	2,250	-	3,723	-	.3241	.01119	4,525	9,401E-03	1,583
2,000	2,250	.300	3,723	3,649	.6082	.01051	4,574	7,625E-03	1,434
2,000	2,250	.600	3,723	3,569	.8591	9,917E-03	4,573	5,982E-03	1,291
2,000	2,250	.900	3,723	3,482					
2,000	2,300	-	3,797	-	.3700	.01307	4,569	.01126	1,527
2,000	2,300	.350	3,797	3,724	.6882	.01217	4,569	8,820E-03	1,512
2,000	2,300	.700	3,797	3,641	.9648	.01139	4,569	.901E-03	1,323
2,000	2,300	1,050	3,797	3,555					
2,000	2,350	-	3,863	-	.4140	.01488	4,569	.01284	1,527
2,000	2,350	.400	3,863	3,790	.7637	.01374	4,568	.01003	1,457
2,000	2,350	.800	3,863	3,708	.9189	.01323	4,568	8,817E-03	1,433
2,000	2,350	1,000	3,863	3,664					
2,000	2,400	-	3,910	-	.4027	.01680	4,558	.01463	1,371
2,000	2,400	.400	3,910	3,841	.7543	.01582	4,557	.01165	1,709
2,000	2,400	.800	3,910	3,763	.9104	.01492	4,557	.01035	1,667
2,000	2,400	1,000	3,910	3,728					
2,000	2,450	-	3,952	-	.4054	.01868	4,546	.01645	2,001
2,000	2,450	.400	3,952	3,888	.7491	.01726	4,548	.01329	1,892
2,000	2,450	.800	3,952	3,821	.9020	.01663	4,548	.01191	1,837
2,000	2,450	1,000	3,952	3,785					
2,000	2,500	-	4,006	-	.4916	.02011	4,556	.01747	1,750
2,000	2,500	.500	4,006	3,934	.8978	.01830	4,555	.01353	1,857
2,000	2,500	1,000	4,006	3,855	1,229	.01678	4,555	.01042	1,759
2,000	2,500	1,500	4,006	3,767					
2,000	2,550	-	4,039	-	.4847	.02190	4,547	.01918	2,174
2,000	2,550	.500	4,039	3,971	.8858	.01992	4,547	.01596	2,077
2,000	2,550	1,000	4,039	3,906	1,219	.01820	4,546	.01186	1,862
2,000	2,550	1,500	4,039	3,819					
2,000	2,600	-	4,073	-	.6092	.02252	4,543	.01861	2,238
2,000	2,600	.750	4,073	3,974	1,209	.01977	4,542	.01326	1,964
2,000	2,600	1,500	4,073	3,868					
2,000	2,700	-	4,132	-	.6745	.02577	4,534	.02192	2,257
2,000	2,700	.750	4,132	4,046	1,189	.02266	4,533	.01601	2,164
2,000	2,700	1,500	4,132	3,950					
2,000	2,800	-	4,180	-	.6643	.02890	4,523	.02514	2,219
2,000	2,800	.750	4,180	4,104	1,170	.02547	4,523	.01895	2,133
2,000	2,800	1,500	4,180	4,021					
2,000	2,900	-	4,230	-	.6506	.03192	4,521	.03089	2,228
2,000	2,900	.750	4,230	4,156	1,182	.02820	4,521	.02165	2,237
2,000	2,900	1,500	4,230	4,085					
2,000	3,000	-	4,280	-	.6193	.03240	4,524	.03817	2,617
2,000	3,000	1,000	4,280	4,189	1,275	.02971	4,524	.02192	2,656
2,000	3,000	1,750	4,280	4,113					
2,000	3,200	-	4,352	-	.9527	.03726	4,515	.03141	2,685
2,000	3,200	1,250	4,352	4,253

Figura 14 - Gráfico da curva de formação do sistema $\text{In}^{3+}/\text{N}_3^-$, construído com os dados da Tabela IV-8

Tabela IV-9 - Repetição das medições cujos resultados são apresentados na Tabela IV-8 (determinação de $\bar{n}$ utilizando um método convencional na aquisição dos dados experimentais), utilizando soluções preparadas da mesma maneira.

Volume HClO ₄ 0,200M (ml)	Volume N ₂ O ₄ 0,200M (ml)	Volume metal (ml)	pH ₁	pH ₂	C _M (mol/l) (x10 ³)	[N ₃] ₁ (mol/l)	pK _a	[N ₃] ₂ (mol/l)	$\bar{n}$
2.000	2.040	-	3.274	-	-	-	-	-	-
2.000	2.046	.200	3.274	3.167	.2719	2.459E-03	4.824	1.947E-03	-5089
2.000	2.040	.400	3.274	3.054	.4429	2.374E-03	4.812	1.467E-03	-5921
2.000	2.040	.600	3.274	2.938	.6757	2.294E-03	4.814	1.098E-03	-5677
2.000	2.040	.800	3.274	2.824	.8126	2.235E-03	4.810	8.276E-04	-5169
2.000	2.040	1.000	3.274	2.723	.9754	2.159E-03	4.805	6.421E-04	-4741
2.000	2.080	-	3.371	-	-	-	-	-	-
2.000	2.080	.200	3.371	3.283	.2297	4.196E-03	4.683	3.471E-03	1357
2.000	2.080	.400	3.371	3.185	.4389	4.031E-03	4.680	2.693E-03	1231
2.000	2.080	.600	3.371	3.082	.6303	3.879E-03	4.678	2.069E-03	0766
2.000	2.080	.800	3.371	2.971	.8059	3.739E-03	4.676	1.562E-03	06720
2.000	2.120	-	3.499	-	-	-	-	-	-
2.000	2.120	.250	3.499	3.410	.2812	5.837E-03	4.656	4.827E-03	4602
2.000	2.120	.500	3.499	3.309	.5320	5.541E-03	4.654	3.685E-03	3671
2.000	2.120	.750	3.499	3.198	.7571	5.273E-03	4.653	2.757E-03	2994
2.000	2.120	1.000	3.499	3.078	.9602	5.033E-03	4.651	2.025E-03	2339
2.000	2.160	-	3.590	-	-	-	-	-	-
2.000	2.160	.250	3.590	3.515	.2787	7.537E-03	4.630	6.453E-03	6820
2.000	2.160	.500	3.590	3.431	.5275	7.148E-03	4.629	5.101E-03	6452
2.000	2.200	-	3.649	-	-	-	-	-	-
2.000	2.200	.250	3.649	3.580	.2762	9.235E-03	4.596	7.991E-03	1183
2.000	2.200	.500	3.649	3.506	.5230	8.757E-03	4.595	6.481E-03	1068
2.000	2.250	-	3.722	-	-	-	-	-	-
2.000	2.250	.250	3.722	3.667	.2731	.01132	4.574	.01011	1.073
2.000	2.250	.500	3.722	3.603	.5175	.01074	4.573	8.387E-03	1.178
2.000	2.300	-	3.762	-	-	-	-	-	-
2.000	2.300	.250	3.762	3.707	.2701	.01338	4.535	.01195	1.276
2.000	2.300	.500	3.762	3.652	.5171	.01269	4.535	.01012	1.665
2.000	2.300	.750	3.762	3.588	.7301	.01207	4.535	8.419E-03	1.665
2.000	2.350	-	3.846	-	-	-	-	-	-
2.000	2.350	.300	3.846	3.792	.3172	.01521	4.552	.01364	1.565
2.000	2.350	.600	3.846	3.737	.5559	.01431	4.552	.01175	1.750
2.000	2.350	.900	3.846	3.676	.8427	.01349	4.552	9.554E-03	1.295
2.000	2.400	-	3.902	-	-	-	-	-	-
2.000	2.400	.400	3.902	3.832	.4097	.01681	4.550	.01481	1.974
2.000	2.400	.800	3.902	3.755	.7563	.01552	4.550	.01153	1.887
2.000	2.400	1.200	3.902	3.676	1.053	.01443	4.550	9.116E-03	1.663
2.000	2.500	-	3.982	-	-	-	-	-	-
2.000	2.500	.300	3.982	3.941	.3073	.02095	4.532	.01935	1.714
2.000	2.500	.600	3.982	3.896	.5784	.01972	4.532	.01667	1.750
2.000	2.500	.900	3.982	3.849	.8193	.01864	4.532	.01435	1.821
2.000	2.500	1.200	3.982	3.802	1.035	.01766	4.532	.01258	1.693
2.000	2.600	-	4.064	-	-	-	-	-	-
2.000	2.600	.400	4.064	4.014	.3973	.02411	4.534	.02190	2.148
2.000	2.600	.700	4.064	3.974	.6493	.02274	4.534	.01913	2.173
2.000	2.600	1.000	4.064	3.937	.8779	.02153	4.534	.01687	1.860
2.000	2.600	1.200	4.064	3.910	1.017	.02079	4.534	.01545	1.820
2.000	2.700	-	4.136	-	-	-	-	-	-
2.000	2.700	.250	4.136	4.105	.2483	.02837	4.538	.02674	3.116
2.000	2.700	.500	4.136	4.079	.4727	.02701	4.538	.02426	2.561
2.000	2.700	.750	4.136	4.051	.6765	.02577	4.538	.02197	2.183
2.000	2.700	1.000	4.136	4.024	.8625	.02484	4.538	.01997	1.979
2.000	2.800	-	4.183	-	-	-	-	-	-
2.000	2.800	.400	4.183	4.147	.3782	.03084	4.526	.02893	1.811
2.000	2.800	.700	4.183	4.118	.6257	.02917	4.526	.02595	1.671
2.000	2.800	1.000	4.183	4.086	.8476	.02766	4.526	.02319	1.674
2.000	2.800	1.300	4.183	4.056	1.048	.02631	4.526	.02086	1.751
2.000	2.800	1.500	4.183	4.035	1.170	.02547	4.526	.01943	1.725
2.000	3.000	-	4.268	-	-	-	-	-	-
2.000	3.000	.400	4.268	4.234	.3641	.03711	4.512	.03495	2.476
2.000	3.000	.800	4.268	4.201	.6781	.03454	4.512	.03073	2.180
2.000	3.000	1.200	4.268	4.167	.9515	.03272	4.512	.02707	2.048
2.000	3.000	1.600	4.268	4.132	1.192	.03056	4.512	.02389	1.987
2.000	3.000	2.000	4.268	4.096	1.405	.02863	4.512	.02111	1.915
2.000	3.160	-	4.331	-	-	-	-	-	-
2.000	3.160	.500	4.331	4.291	.4343	.04104	4.509	.03831	2.833
2.000	3.160	1.000	4.331	4.249	.7781	.03772	4.509	.03370	2.670
2.000	3.160	1.500	4.331	4.200	1.107	.03489	4.509	.02765	2.690
2.000	3.400	-	4.411	-	-	-	-	-	-
2.000	3.400	.500	4.411	4.377	.4166	.04751	4.506	.04495	2.882
2.000	3.400	1.000	4.411	4.345	.7681	.04379	4.506	.03937	2.711
2.000	3.400	1.750	4.411	4.292	1.203	.03921	4.506	.03324	2.735
2.000	3.400	2.500	4.411	4.243	1.556	.03549	4.506	.02693	2.639
2.000	3.400	3.250	4.411	4.185	1.847	.03241	4.506	.02220	2.681

Figura 15 - Gráfico da curva de formação do sistema In^{3+}/N_3^- , construído com os dados da Tabela IV-9

IV-5. AVALIAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE DE MEDIDAS OBTIDAS COM O TAMPÃO SEM METAL

A dificuldade na aquisição de dados experimentais que possibilitassem a construção de uma curva de formação reprodutível fez com que voltássemos a pensar na utilização do método proposto (método dos 2 tampões). Uma das hipóteses aventadas para os resultados insatisfatórios alcançados quando da utilização do método, relaciona-se com a preparação dos tampões, feita em balões volumétricos. Considerando que não houvesse perdas de HN_3 na célula de trabalho e que as medições de pH estavam sendo feitas corretamente, os valores de pH das séries de medidas das tabelas (IV-4), (IV-5), (IV-6) e (IV-7) deveriam ser muito próximos para cada volume de tampão adicionado, desde que esses tampões tivessem exatamente a mesma constituição. Para visualizar melhor o problema, basta observar nas tabelas citadas os pHs obtidos após a adição de um determinado volume, por exemplo de 0,580 ml do tampão sem metal (dados pertencentes às séries de pH para N_3^-/HN_3). Se os tampões contidos na bureta tivessem a mesma composição, após a adição do referido volume os valores de pH nas 4 tabelas deveriam ser coincidentes.

A fim de verificar se o problema de irreprodutibilidade residia na preparação dos tampões, uma solução contendo N_3^-/HN_3 e constituição idêntica àquela preparada no item IV-3. foi transferida para a bureta de pistão. A 5,03 ml de solução de NaClO_4 2,000 M foram adicionados volumes determinados do tam-

pão para posterior medição dos pHs das soluções resultantes . O volume total adicionado foi de ~ 1 ml e a série de adições foi repetida mais 4 vezes, em condições diferentes, utilizando sempre o tampão contido na bureta de pistão. Os dados mostrados na tabela (IV-10) ratificaram a hipótese de que a irreproduzibilidade para diferentes séries de medidas de pH se devia à diferente constituição dos tampões que eram adicionados à célula e que uma pequena variação na concentração de uma das espécies (HN_3 ou N_3^-) já pode provocar mudanças nos valores do pH.

Tabela IV-10 - Séries de medidas resultantes das adições de volumes determinados de um mesmo tampão N_3/HN_3 ($\text{CHN}_3 = 1,810 \text{ M}$, $\text{CN}_3^- = 0,180 \text{ M}$, $\text{I} = 2,000 \text{ M}$) a 5,03 ml de solução de NaClO_4 2,000 M, em condições diferentes.

* com vedação da célula de trabalho durante as medições

** sem vedação da célula de trabalho durante as medições

*** adição de algumas gotas de $\text{HClO}_4 \sim 1 \text{ M}$ ao tampão N_3/HN_3 contido na bureta de pistão, para verificar efeito após as adições (com vedação)

Volume tampão (ml)	pH*	pH**	pH*	pH*	pH***
.020	3.770	3.758	-	3.747	-
.030	3.724	3.716	-	-	-
.040	3.696	3.691	3.690	3.689	3.691
.050	3.677	3.678	-	3.674	-
.060	3.665	3.667	-	3.664	-
.075	3.652	3.654	3.654	3.652	3.647
.085	3.647	3.650	-	3.648	-
.100	3.640	3.643	-	3.642	-
.115	3.634	3.637	3.637	3.636	3.628
.125	3.633	3.634	-	3.634	-
.145	3.628	3.632	-	3.631	-
.160	3.627	3.628	3.628	3.628	3.621
.180	3.622	3.627	-	3.626	-
.200	3.621	3.626	-	3.624	-
.225	3.620	3.622	3.621	3.621	3.612
.250	3.618	3.621	-	3.620	-
.275	3.617	3.621	-	3.619	-
.310	3.615	3.619	3.618	3.617	3.609
.340	3.614	3.618	-	3.616	-
.380	3.614	3.616	-	3.614	-
.410	3.613	3.616	3.614	3.614	3.606
.450	3.613	3.615	-	3.613	-
.490	3.613	3.614	-	3.613	-
.530	3.613	3.614	3.612	3.613	3.604
.580	3.611	3.614	-	3.612	-
.620	3.611	3.613	-	3.612	-
.670	3.611	3.613	3.611	3.611	3.601
.720	3.612	3.613	-	3.611	-
.770	3.611	3.613	-	3.611	-
.840	3.611	3.612	3.610	3.610	-

IV-6. NOVO PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DOS TAMPÕES

A preparação dos tampões em balões volumétricos era feita pela adição dos reagentes através de buretas de pistão. Inicialmente adicionava-se HClO_4 para depois obtermos o tampão pela adição de N_3^- . Durante o tempo gasto na adição do ligante e acerto do menisco com água destilada, o balão ficava destampado. Pôde ser comprovado que nesse ínterim havia grande desprendimento de HN_3 , pela coloração vermelha adquirida por um papel contendo gotas de solução de Fe^{3+} (Fe^{3+} e N_3^- formam complexos avermelhados 11,12).

Estabelecido o fato de que a preparação dos tampões deveria ser feita com maiores cuidados, optou-se pela utilização de uma rolha de borracha com um furo, pelo qual entrariam os capilares das buretas de pistão contendo N_3^- e água destilada (acerto do menisco). Fazendo as operações com rapidez e cautela, as perdas em HN_3 deveriam ser bem diminuídas.

Depois de alguns testes para determinação das melhores condições experimentais, o novo método de preparação dos tampões foi empregado. Desta forma, soluções com composições idênticas às do item IV-3 (exceção feita à concentração de In^{3+} , cujo novo valor foi de $9,753 \times 10^{-3} \text{ M}$) foram preparadas com o auxílio da rolha furada. Os resultados das medições de pH para os tampões com e sem In^{3+} estão na tabela (IV-11), juntamente com os valores de $\bar{n}$ e $|\text{N}_3^-|_2$. A curva de formação é mostra

da na figura 16. A prova de que a rolha é eficiente para evitar perdas de HN_3 é encontrada na observação dos pHs para o tampão sem In^{3+} . Comparando os valores da série pH para N_3^-/HN_3 na tabela (IV-11) com os valores da mesma série em outras tabelas (rolha não era utilizada na preparação dos tampões), chega-se à conclusão de que os valores da tabela (IV-11) são menores, pois nesse caso o tampão preparado no balão tem menos perdas em HN_3 .

A tentativa de reprodução dos dados da tabela (IV-11) não foi possível. Foram feitas inúmeras medições com soluções preparadas nas mesmas condições experimentais mas os valores de pH, referidos a um mesmo volume de tampão adicionado (com e sem metal) não eram coincidentes. Tentou-se utilizar tampões com razão de concentrações entre N_3^- e HN_3 de 1/20, com o intuito de deixar o meio mais ácido (prevenção da hidrólise), mas as medidas continuaram irreprodutíveis tanto para a série pH para N_3^-/HN_3 como para a série pH para $\text{N}_3^-/\text{HN}_3/\text{In}^{3+}$.

Tabela IV-11 - Determinação de $\bar{n}$ pelo método dos 2 tampões, utilizando uma rolha furada na preparação dos tampões nos balões ($T=25,0^{\circ}\text{C}$)

-tampão sem In^{3+} : $\text{C}_{\text{HN}_3} = 1,810\text{M}$, $\text{C}_{\text{N}_3^-} = 1,810\text{M}$, $\text{I} = 2,000\text{M}$.

-tampão com In^{3+} : $\text{C}_{\text{HN}_3} = 1,810\text{M}$, $\text{C}_{\text{N}_3^-} = 1,810\text{M}$, $\text{C}_{\text{In}^{3+}} = 9,753 \times 10^{-4}\text{M}$, $\text{I} = 2,000\text{M}$

-Volume de solução de NaClO_4 2,000M = 5,03ml

$-\text{C}_{\text{H}^+, \text{In}^{3+}} = 3,378 \times 10^{-3}\text{M}$

Volume tampão (ml)	pH para N_3^-/HN_3	pH para $\text{N}_3^-/\text{HN}_3/\text{In}^{3+}$	$[\text{N}_3^-]_1$ (mol/l)	pK_{HN_3}	$[\text{N}_3^-]_2$ (mol/l)	$\bar{n}$
.020	3.750	2.575	9.048E-04	4.604	7.064E-03	.01328
.030	3.718	2.611	1.278E-03	4.591	1.171E-04	.1101
.040	3.691	2.655	1.644E-03	4.581	1.754E-04	.1675
.050	3.674	2.703	2.005E-03	4.575	2.463E-04	.2145
.060	3.661	2.748	2.362E-03	4.571	3.291E-04	.2655
.075	3.648	2.818	2.891E-03	4.567	4.828E-04	.3858
.085	3.644	2.867	3.241E-03	4.568	6.076E-04	.4432
.100	3.638	2.933	3.761E-03	4.567	8.251E-04	.5494
.115	3.633	2.996	4.279E-03	4.566	1.088E-03	.6404
.125	3.628	3.034	4.623E-03	4.563	1.292E-03	.6925
.145	3.624	3.101	5.304E-03	4.562	1.729E-03	.7993
.160	3.623	3.139	5.811E-03	4.563	2.061E-03	.9077
.180	3.620	3.187	6.482E-03	4.563	2.567E-03	.9938
.200	3.619	3.226	7.147E-03	4.563	3.085E-03	1.084
.225	3.615	3.263	7.973E-03	4.562	3.759E-03	1.185
.250	3.614	3.297	8.789E-03	4.562	4.469E-03	1.250
.275	3.613	3.321	9.598E-03	4.562	5.148E-03	1.353
.295	3.612	3.340	.01024	4.562	5.734E-03	1.387
.310	3.612	3.350	.01072	4.563	6.131E-03	1.460
.325	3.611	3.363	.01119	4.562	6.598E-03	1.492
.340	3.610	3.372	.01167	4.562	7.026E-03	1.488
.380	3.609	3.394	.01292	4.562	8.169E-03	1.572
.410	3.609	3.408	.01384	4.562	9.018E-03	1.634
.450	3.609	3.421	.01505	4.563	.01008	1.776
.490	3.608	3.434	.01625	4.563	.01121	1.830
.530	3.608	3.445	.01743	4.563	.01231	1.903
.555	3.608	3.452	.01816	4.564	.01302	1.917
.580	3.607	3.457	.01888	4.564	.01368	1.975
.600	3.607	3.461	.01945	4.563	.01425	1.976
.620	3.607	3.466	.02002	4.563	.01483	1.965
.645	3.607	3.472	.02073	4.564	.01555	1.943
.670	3.607	3.474	.02143	4.564	.01616	2.055
.695	3.607	3.478	.02212	4.564	.01681	2.081
.720	3.607	3.482	.02281	4.564	.01748	2.095
.745	3.607	3.486	.02349	4.564	.01815	2.096
.770	3.607	3.489	.02417	4.565	.01881	2.129
.830	3.607	3.496	.02503	4.565	.02054	2.239
.910	3.607	3.504	.02785	4.565	.02236	2.235
.980	3.607	3.510	.02962	4.566	.02409	2.275
1.050	3.607	3.515	.03136	4.566	.02577	2.324
1.150	3.606	3.521	.03377	4.565	.02817	2.330
1.300	3.606	3.529	.03724	4.565	.03160	2.365
1.365	3.605	3.533	.03946	4.565	.03365	2.336
1.500	3.605	3.537	.04162	4.565	.03601	2.333
1.600	3.605	3.540	.04371	4.565	.03806	2.372
1.700	3.605	3.543	.04574	4.565	.04008	2.376
1.825	3.606	3.546	.04819	4.566	.04241	2.507
1.950	3.606	3.549	.05056	4.566	.04478	2.502
2.100	3.607	3.552	.05329	4.567	.04739	2.619
2.250	3.608	3.556	.05590	4.569	.04981	2.815
2.400	3.609	3.556	.05841	4.570	.05215	2.988
2.600	3.609	3.560	.06161	4.570	.05549	2.844
2.800	3.610	3.562	.06464	4.571	.05833	3.033
2.950	3.610	3.564	.06681	4.571	.06055	2.981
3.150	3.610	3.566	.06958	4.571	.06334	2.968
3.300	3.610	3.568	.07158	4.571	.06544	2.953
3.500	3.611	3.570	.07413	4.572	.06791	2.936
3.700	3.611	3.571	.07656	4.572	.07029	2.993
3.900	3.611	3.573	.07888	4.572	.07273	2.862
4.100	3.612	3.574	.08110	4.573	.07477	3.040
4.300	3.613	3.575	.08323	4.574	.07672	3.226
4.500	3.613	3.576	.08526	4.574	.07877	3.215
4.650	3.613	3.577	.08673	4.574	.08031	3.150
4.800	3.613	3.578	.08816	4.574	.08181	3.075
5.000	3.613	3.579	.09000	4.574	.08370	3.024

Figura 16 - Gráfico da curva de formação do sistema In^{3+}/N_3^- , construído com os dados da Tabela IV-11

IV-7. ESTUDOS SOBRE A CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO DO HN_3

As tentativas inúteis para preparação de tampões N_3^-/HN_3 com pHs reprodutíveis fizeram com que se chegasse à conclusão de que o procedimento adotado não era suficientemente eficaz para eliminar os problemas com as perdas de HN_3 . Estudos feitos anteriormente demonstram que uma solução com concentração aproximadamente 0,1 M em HN_3 já é saturada em relação a esse componente. Esses dados explicariam as perdas do ácido ao se preparar os tampões nos balões, onde sua concentração era de 1,8 M (item IV-3.)

A fim de obter dados sobre a concentração de HN_3 necessária para saturar uma solução nas condições experimentais do presente trabalho, alguns estudos foram feitos a esse respeito. O método que se utilizou baseia-se na mudança de pH de uma solução (NaClO_4 2,000 M) pela adição de $\text{HN}_3(\text{g})$. Quando os valores de pH tornam-se invariáveis, atingimos a saturação e a concentração de HN_3 pode ser relacionada com a medida de pH através do equilíbrio de dissociação do HN_3 :

A constante de dissociação na forma da equação (31) é definida como constante de dissociação de concentração (K_a^c) 92.

A aparelhagem utilizada está representada na figura 17. O aquecimento de uma solução contendo H_2SO_4 e N_3^- libera o $\text{HN}_3(\text{g})$, que depois de passar por frascos lavadores é recolhido numa solução de NaClO_4 2,000 M. O menor pH obtido foi 2,658 ; mesmo após intenso borbulhamento de HN_3 na solução não foi possível obter valores menores. A tabela (IV-12) mostra a variação do pH da solução com o tempo, depois do borbulhamento, evidenciando as perdas em HN_3 .

Tabela IV-12 - Variação do pH em função do tempo para uma solução de NaClO_4 2,000 M inicialmente saturada com HN_3 (pH = 2,658).

tempo (min)	pH
0	2.658
1	2.660
2	2.663
4	2.666
10	2.683
14	2.693
22	2.700
34	2.717
46	2.725
60	2.751
120	2.900
720	3.599

Figura 17 - Montagem experimental para produção de $\text{HN}_3(\text{g})$ e determinação da constante de dissociação do HN_3

O cálculo da concentração de HN_3 de saturação necessita do valor do pK_a do HN_3 , geralmente obtido através da constante de dissociação de concentração. A literatura também apresenta dados em função da constante de dissociação termodinâmica (K_a^T), onde as espécies em equilíbrio participam com suas atividades ao invés de concentrações. A relação entre as duas constantes, no caso do HN_3 , é dada pela equação (32):

$$\text{pK}_a^T = \text{pK}_a^C - \log \underbrace{\frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{N}_3^-}}{f_{\text{HN}_3}}}_{(I)} \quad (32)$$

onde o índice f representa o coeficiente de atividade das espécies.

Quando trabalhamos com soluções muito diluídas, os coeficientes de atividade aproximam-se da unidade e K_a^C assume valores cada vez mais próximos de K_a^T . De maneira análoga, a manutenção da força-iônica de uma solução a um valor constante deveria tornar invariável o termo (I) da equação (32); os valores de pH obtidos após as adições do tampão N_3^-/HN_3 ($I = 2,000\text{M}$) à solução de NaClO_4 2,000 M não deveriam diferir, pois nessas condições, K_a^C seria constante. Devemos forçosamente concluir que o pH varia ao longo das adições (vide séries de medidas de pH para N_3^-/HN_3 nas tabelas (IV-4) e (IV-11)) porque durante elas, o meio iônico está sofrendo mudanças e isso implica alterações nos coeficientes de atividade das espécies.

A suposição feita no item II-2., onde dizemos que a manutenção de uma força-iônica constante nos garante a constância dos coeficientes de atividade (até um certo grau de substituição do eletrólito suporte) não é tão correta. Deve ficar muito claro que quanto menos modificarmos o meio iônico durante as medições a serem efetuadas, mais significativos serão os resultados obtidos. Nesse sentido, o fato do pK_{HN_3} utilizado na expressão (18) ser aquele calculado após cada adição do tampão N_3^-/HN_3 à solução de $NaClO_4$ é muito significativo, pois os diferentes pK_{sHN_3} atuam como fator de correção da variação dos coeeficientes de atividade.

A variação no valor da constante de dissociação do HN_3 ao alterarmos o meio iônico já foi observada anteriormente por NEVES ⁹⁸. O autor determinou a constante em força-iônica 4,0M em duas situações diferentes. Na primeira houve predominância de $NaClO_4$ no eletrólito suporte e o valor encontrado para $K_{aHN_3}^C$ foi de $\sim 10^{-5}$ mol/l. Em outra situação, o eletrólito suporte foi mantido quase que totalmente com NaN_3 e o valor determinado para $K_{aHN_3}^C$ foi de $\sim 10^{-4}$ mol/l. A grande variação no valor da constante de dissociação de concentração ao alterar - mos o meio iônico é explicada pelas mudanças que ocorrem nos coeficientes de atividade das espécies em equilíbrio, resultan - do em diferentes valores para o termo (I) da equação (32).

A literatura cita um valor em torno de 4,5 para o pK do HN_3 ($K_{HN_3} \approx 3,16 \times 10^{-5}$ M) e esse dado se aproxima daquele

obtido por SUÁREZ ⁶⁹ e pelo presente estudo, conforme pode-se observar em algumas tabelas. Utilizando esse valor para termos uma idéia da concentração de HN_3 na solução saturada com essa espécie, chegamos à seguinte conclusão:

$$\begin{aligned} \text{pH de saturação} &= 2,658 \quad \therefore \quad |\text{H}^+|_{\text{saturação}} = 2,20 \times 10^{-3} \text{ M} \\ |\text{HN}_3| &= \frac{(2,20 \times 10^{-3})^2}{3,16 \times 10^{-5}} \approx 0,15 \text{ M} \end{aligned}$$

Devemos nos prender ao fato de que soluções com concentração de HN_3 superior a 0,15 M estão propensas a perder a espécie devido à saturação; isso provavelmente estava acontecendo quando preparávamos o tampão N_3^-/HN_3 no qual a concentração de HN_3 era de 1,8 M (vide item IV-3).

IV-8. A UTILIZAÇÃO DE TAMPÕES N_3^-/HN_3 MENOS CONCENTRADOS

A necessidade do emprego de tampões em que a concentração da forma ácida não fosse muito elevada (perdas de HN_3) determinou que as soluções de N_3^-/HN_3 fossem mais diluídas com respeito a essas espécies. Para reduzir os efeitos da hidrólise, respeitou-se a razão de concentrações entre N_3^- e HN_3 adotada anteriormente (1/10). As novas soluções (preparadas com auxílio da rolha furada) tinham as seguintes constituições:

-tampão sem metal:

$$\begin{cases} C_{\text{HClO}_4} = 0,182 \text{ M} \\ C_{\text{N}_3^-} = 0,200 \text{ M} \end{cases}$$

-tampão com metal:

$$\begin{cases} C_{\text{HClO}_4} = 0,182 \text{ M} \\ C_{\text{N}_3^-} = 0,200 \text{ M} \\ C_{\text{In}^{3+}} = 2,949 \times 10^{-3} \text{ M (I = 2,000 M)} \end{cases}$$

- NaClO_4 2,000 M

- NaClO_4 com In^{3+}

$$\begin{cases} C_{\text{In}^{3+}} = 2,949 \times 10^{-3} \text{ M (I = 2,000 M)} \end{cases}$$

A exemplo do que era feito anteriormente, volumes determinados do tampão sem metal eram adicionados a 5,03 ml de NaClO_4 2,000 M, com medição do pH após cada adição. O mesmo era feito em relação às soluções do tampão com metal e NaClO_4 com In^{3+} .

A tabela (IV-13) contém os dados de três séries de determinações feitas com tampões N_3^-/HN_3 preparados em balões volumétricos diferentes, mas previamente aferidos. Como se pode observar, não existe correspondência entre os valores de pH a cada volume de tampão adicionado. O mesmo acontece no caso da adição do tampão N_3^-/HN_3 contendo In^{3+} à solução de NaClO_4 com In^{3+} , conforme depreende-se dos resultados das três séries de medições encontrados na tabela (IV-14).

O trabalho com soluções mais diluídas em N_3^- e HN_3 não trouxe os resultados esperados no que concerne à reprodutibilidade das medidas mas serviu para o esclarecimento de algumas dúvidas. Na seção IV-3, havia sido comentada a variação dos valores de pH para o tampão sem In^{3+} . Nas tabelas em que têm-se medidas para o referido tampão, em concentrações elevadas de N_3^- e HN_3 (0,20 M e 1,80 M respectivamente), verifica-se que o pH diminui com o aumento do volume de tampão adicionado até um determinado ponto, a partir do qual começa a aumentar. O mesmo não ocorre quando trabalhamos com o tampão N_3^-/HN_3 em concentração dez vezes menor (vide tabelas (IV-13) e (IV-14)). A explicação para o aumento do pH nos casos em que eram feitas adições dos tampões mais concentrados, relaciona-se com a perda mais acentuada de HN_3 a partir do instante em que a concentração dessa espécie passa a ser maior que a de saturação (apesar da vedação da célula de trabalho).

Tabela IV-13 - Resultados de 3 séries de adições de volumes determinados de soluções N_3^-/HN_3 ($\text{C}_{\text{HClO}_4} = 0,182 \text{ M}$, $\text{CN}_3^- = 0,200 \text{ M}$, $\text{I} = 2,000 \text{ M}$) a 5,03 ml de solução de NaClO_4 2,000 M ($T=25,0^\circ\text{C}$)

Volume tampão (ml)	pH para N_3^-/HN_3		
	1 ^a solução	2 ^a solução	3 ^a solução
.050	4.044	4.012	3.986
.060	4.001	3.971	3.950
.075	3.952	3.928	3.906
.085	3.926	3.904	3.886
.100	3.895	3.875	3.859
.115	3.870	3.853	3.837
.125	3.856	3.840	3.827
.145	3.832	3.818	3.805
.160	3.818	3.807	3.793
.180	3.802	3.793	3.778
.200	3.788	3.779	3.769
.225	3.774	3.767	3.756
.250	3.762	3.756	3.745
.275	3.753	3.747	3.735
.295	3.746	3.741	3.730
.310	3.741	3.735	3.727
.340	3.732	3.728	3.720
.380	3.723	3.720	3.711
.410	3.717	3.714	3.707
.450	3.710	3.709	3.700
.490	3.704	3.702	3.694
.530	3.699	3.696	3.689
.580	3.693	3.691	3.685
.620	3.689	3.688	3.682
.670	3.685	3.684	3.678
.720	3.681	3.681	3.674
.770	3.677	3.678	3.672
.840	3.674	3.675	3.668
.910	3.670	3.672	3.664
.980	3.667	3.668	3.661
1.050	3.664	3.666	3.660
1.150	3.661	3.663	3.657
1.300	3.657	3.660	3.653
1.500	3.653	3.657	3.651
1.700	3.649	3.655	3.648
1.950	3.645	3.650	3.645
2.200	3.643	3.647	3.643
2.500	3.640	3.645	3.639
2.800	3.638	3.643	3.637
3.000	3.637	3.642	3.635
3.250	3.635	3.640	3.633
3.500	3.634	3.639	3.631
3.750	3.633	3.638	3.630
4.000	3.633	3.638	3.628
4.250	3.632	3.637	3.627
4.500	3.631	3.636	3.626
4.750	3.631	3.635	3.626
5.000	3.630	3.635	3.625

Tabela IV-14 - Resultados de 3 séries de adiões de 124.

volumes determinados de soluções
 $N^-/HN_3/In^{3+}$ ($C_{HClO_4} = 0,182 M$, $C_{N_3^-} = 0,200 M$,
 $C_{In^{3+}} = 2,949 \times 10^{-3} M$, $I = 2,000 M$) a
 5,03 ml de solução de $NaClO_4$ com In^{3+}
 ($C_{In^{3+}} = 2,949 \times 10^{-3} M$, $I = 2,000 M$) ($T = 25,0^\circ C$).

Volume tampão (ml)	pH para $N_3^-/HN_3/In^{3+}$		
	1ª solução	2ª solução	3ª solução
.050	3.097	3.081	3.072
.060	3.097	3.090	3.077
.075	3.108	3.101	3.090
.085	3.116	3.106	3.098
.100	3.129	3.119	3.112
.115	3.143	3.131	3.124
.125	3.152	3.139	3.132
.145	3.169	3.156	3.148
.160	3.181	3.169	3.160
.180	3.197	3.185	3.175
.200	3.212	3.199	3.190
.225	3.231	3.217	3.207
.250	3.248	3.232	3.221
.275	3.263	3.246	3.238
.295	3.275	3.258	3.249
.310	3.284	3.266	3.255
.340	3.301	3.282	3.271
.380	3.318	3.301	3.288
.410	3.331	3.314	3.302
.450	3.346	3.328	3.315
.490	3.360	3.342	3.329
.530	3.372	3.354	3.341
.580	3.385	3.368	3.354
.620	3.395	3.378	3.365
.670	3.406	3.389	3.375
.720	3.416	3.400	3.387
.770	3.425	3.407	3.393
.840	3.436	3.418	3.402
.910	3.446	3.428	3.412
.980	3.454	3.436	3.420
1.050	3.461	3.443	3.428
1.150	3.470	3.453	3.437
1.300	3.481	3.465	3.451
1.500	3.494	3.477	3.461
1.700	3.504	3.487	3.471
1.950	3.513	3.496	3.481
2.200	3.520	3.503	3.490
2.500	3.526	3.509	3.497
2.800	3.530	3.514	3.502
3.000	3.534	3.517	3.507
3.250	3.536	3.521	3.510
3.500	3.539	3.524	3.512
3.750	3.541	3.527	3.513
4.000	3.543	3.529	3.514
4.250	3.546	3.531	3.517
4.500	3.547	3.533	3.520
4.750	3.549	3.534	3.523
5.000	3.551	3.535	3.524

IV-9. ERROS COMETIDOS NA PREPARAÇÃO DOS TAMPÕES

A não reprodutibilidade nas medições de pH para as soluções de N_3^-/HN_3 determinou que esforços fossem concentrados no sentido de identificar os problemas que poderiam estar interferindo. O cálculo de $\bar{n}$ foi relegado a um segundo plano, até que os dados passassem a ser reprodutíveis.

Para comparar dados de pH de soluções com constituição se melhante, foram preparados 3 tampões N_3^-/HN_3 ($I = 2,000 \text{ M}$) em balões rotulados como 1, 2 e 3; as concentrações das espécies eram idênticas às das soluções do item IV-8 ($|\text{N}_3^-| \approx 0,018 \text{ M}$, $|\text{HN}_3| \approx 0,180 \text{ M}$). Volumes determinados dos tampões foram adicionados a 5,03 ml de solução de NaClO_4 2,000 M por intermédio de uma bureta de pistão, sendo que com cada um dos tampões foram feitas 2 séries de medições (com exceção do tampão preparado no balão 3). Os dados obtidos estão contidos na tabela (IV-15).

Comparando os valores de pH na tabela (IV-15), podemos verificar que as séries de medidas provenientes da mesma solução podem ser relacionadas entre si; o mesmo não acontece se tentarmos comparar os dados obtidos de adições de tampões diferentes. Partindo da premissa que os volumes dos balões são perfeitamente conhecidos, a diferença de pH dos tampões deve estar relacionada com os volumes adicionados de HClO_4 e N_3^- para preparação das soluções.

Tabela IV-15 - Resultados das adições de volumes determinados de tampões N_3^-/HN_3 ($\text{CHClO}_4 = 0,182 \text{ M}$, $\text{CN}_3^- = 0,200 \text{ M}$, $I = 2,000 \text{ M}$) a 5,03 ml de solução de NaClO_4 2,000 M. Os 3 tampões foram preparados em balões volumétricos diferentes (índices *, **, ***), mas com a mesma constituição ($T = 25,0^\circ\text{C}$).

Volume tampão (ml)	pH*		pH**		pH***
	1ª série	2ª série	1ª série	2ª série	1ª série
.030	4.118	4.124	4.061	4.108	4.110
.040	4.038	4.045	4.000	4.013	4.047
.075	3.906	3.914	3.883	3.883	3.916
.125	3.820	3.828	3.804	3.802	3.829
.200	3.760	3.766	3.743	3.743	3.767
.295	3.723	3.727	3.706	3.704	3.727
.410	3.698	3.699	3.678	3.680	3.699
.580	3.678	3.677	3.655	3.660	3.677
.670	3.671	3.671	3.648	3.653	3.668
.770	3.665	3.665	3.642	3.646	3.661
.910	3.659	3.657	3.635	3.641	3.651
1.050	3.654	3.652	3.630	-	3.646
1.150	3.651	3.650	3.628	-	3.643
1.300	3.649	3.647	3.625	3.631	3.640
1.500	3.643	3.643	3.6201	-	3.636
1.950	3.636	3.635	3.613	3.620	3.629

Os tampões eram preparados utilizando-se aproximadamente 0,44 ml de solução de HClO_4 e 0,38 ml de solução de N_3^- (pequenas variações de acordo com o volume do balão usado). As buretas de pistão disponíveis tinham divisões de 0,005 ml, de forma que o erro relativo nos volumes adicionados não era desprezível. Para contornar esse problema trabalhou-se com soluções diluídas 5 vezes, para que os volumes gastos das soluções de HClO_4 e N_3^- fossem 5 vezes maiores.

Com as novas soluções de HClO_4 e N_3^- (mais diluídas) prepararam-se os tampões N_3^-/HN_3 nos três balões volumétricos, com concentrações das espécies idênticas às do item anterior. A única diferença foi a utilização de volumes maiores de soluções mais diluídas. A adição de volumes conhecidos dos tampões à solução de NaClO_4 permitiu a medição dos pHs e os dados estão na tabela (IV-16). A repetição das medições só foi feita com uma das soluções e como já era esperado, os resultados são bem mais concordantes do que aqueles apresentados na tabela (IV-15), onde foram utilizados pequenos volumes na preparação dos tampões. Pode-se concluir que a utilização de volumes maiores de soluções de HClO_4 e N_3^- na preparação dos tampões contribui para uma maior reprodutibilidade nas medidas efetuadas.

Tabela IV-16 - Repetição do experimento cujos resultados estão na Tabela IV-15, mas com a preparação de tampões N_3^-/HN_3 pela adição de soluções 5 vezes mais diluídas de HClO_4 e N_3^- de forma que o erro relativo na adição dos volumes fosse menor ($T = 25,0^\circ\text{C}$).

Volume tampão (ml)	pH*		pH**	pH***
	1 ^a série	2 ^a série	1 ^a série	1 ^a série
.030	4.016	4.024	4.020	4.043
.050	3.917	3.919	3.914	3.934
.075	3.847	3.845	3.844	3.854
.100	3.803	3.800	3.800	3.809
.145	3.752	3.750	3.750	3.757
.200	3.715	3.713	3.713	3.720
.250	3.693	3.692	3.691	3.697
.295	3.678	3.676	3.675	3.681
.340	3.666	3.665	3.667	3.672
.410	3.653	3.650	3.653	3.657
.530	3.636	3.634	3.638	3.641
.670	3.624	3.621	3.625	3.630
.840	3.612	3.610	3.616	3.619
.980	3.607	3.606	3.611	3.614
1.150	3.602	3.600	3.605	3.608
1.500	3.595	3.593	3.597	3.600
1.950	3.588	3.585	3.590	3.594

IV-10. ALGUNS ESTUDOS SOBRE HIDRÓLISE E UTILIZAÇÃO DO SISTEMA
 $\text{Ac}^-/\text{HAc}/\text{Fe}^{3+}$

Uma vez avaliada a importância da adição de volumes relativamente grandes de soluções de N_3^- e HClO_4 para preparação dos tampões com e sem metal, foi feito um estudo sobre a hidrólise do In^{3+} . Foi preparado um tampão N_3^-/HN_3 nas mesmas condições do item IV-8 e este foi adicionado à célula do trabalho. Leituras de pH foram efetuadas com o passar do tempo a fim de averiguarmos se havia perdas de HN_3 . Após alguns minutos adicionou-se um volume determinado de solução de In^{3+} para posteriores medições de pH. Os resultados obtidos estão na tabela (IV-17) e pode-se concluir que a acidez da solução do cátion é responsável pela leve queda do pH; após a adição dessa solução o pH permanece com um valor constante evidenciando que o processo de hidrólise não ocorreu. O leve aumento do pH pode ser devido a algumas perdas de HN_3 .

O estudo da hidrólise do In^{3+} foi também realizado em meio não-complexante (solução de NaClO_4). Visto que em pH ao redor de 3 não havia evidências de hidrólise, adicionaram-se algumas gotas de solução de NaOH para tornar o meio menos ácido e a partir daí acompanhou-se a diminuição do pH (hidrólise do In^{3+}) ao longo do tempo, conforme mostram os valores da tabela (IV-18).

Para tirar conclusões definitivas a respeito da hidrólise de um cátion em função do pH e do meio e irreproduzibilidade

de do pH de tampões preparados da mesma maneira pensou-se em trabalhar com um sistema análogo ao $\text{N}_3^-/\text{HN}_3/\text{In}^{3+}$, mas que não tivesse os problemas com perdas de uma das espécies. O tampão proposto foi o HAc/Ac^- e empregou-se o Fe^{3+} como cátion a ser complexado. Foram feitos vários experimentos sobre a hidrólise do Fe^{3+} , em diferentes pHs e na ausência e presença do ligante; o resumo do que foi feito é mostrado na tabela (IV-19). Dos estudos com o In^{3+} e Fe^{3+} fica evidente que até um certo pH a hidrólise é muito reprimida em meio complexante devido à maior estabilidade das espécies complexas perante os produtos de hidrólise.

A exemplo do que foi feito no item IV-9 para estudo da reprodutibilidade do pH de tampões N_3^-/HN_3 preparados em balões volumétricos, prepararam-se 3 tampões Ac^-/HAc nos balões pela adição de aproximadamente 2 ml de soluções de Ac^- e HClO_4 (valores adequados para minimizar erro na medição de volume). Os resultados da adição de volumes determinados de cada tampão a 5,03 ml de solução de NaClO_4 estão na tabela (IV-20) e pode-se observar que existe grande concordância entre os valores.

Os experimentos feitos nesse item e no anterior permitiram que se chegasse às seguintes conclusões:

- dois tampões preparados da mesma maneira não apresentam o mesmo pH devido às perdas de HN_3 durante a preparação e à imprecisão no volume dos reagentes adicionados (HClO_4 e N_3^-).
- a hidrólise não acontece quando temos In^{3+} na presença

Tabela IV-17 - Estudo da variação do pH de um tampão N_3/HN_3 antes e depois de introduzir-se um pequeno volume de solução In^{3+}

* adição de um pequeno volume de solução de In^{3+} ao tampão N_3/HN_3 .

tempo(min)	pH
0	3.642
1	3.642
2	3.643
3	3.643
5	3.643
10	3.643
22	3.642
27	3.642
29 *	3.638
32	3.638
33	3.638
34	3.638
35	3.638
45	3.639
55	3.640
60	3.641

Tabela IV-18 - Estudo da variação do pH de uma solução de NaClO_4 com In^{3+} ($C_{\text{In}^{3+}} = 2,949 \times 10^{-3} \text{M}$) antes e depois de introduzir-se um pequeno volume de NaOH para aumentar levemente o pH.

* adição de um pequeno volume de solução de NaOH à solução de NaClO_4 com In^{3+}

tempo(min)	pH
0	3.023
1	3.024
3	3.024
12	3.025
21*	4.425
22	4.426
23	4.424
24	4.422
25	4.400
26	4.390
27	4.380
30	4.370
35	4.345
40	4.293
50	4.248

Tabela IV-19 - Estudo da hidrólise do Fe^{3+} em meio aquoso e na presença de Ac^- , em diferentes pHs.

** adição de um pequeno volume de solução de Fe^{3+}

* adição de um pequeno volume de solução de OH^-

<u>Fe^{3+} em $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$</u>		<u>tampão Ac^-/HAc</u>	
tempo(min)	pH	tempo(min)	pH
0	3.015	0	4.105
1	3.015	1	4.104
2	3.016	2	4.104
3*	3.450	3**	3.930
4	3.350	4	3.934
5	3.320	5	3.935
6	3.301	15	3.935
7	3.292	20	3.936
8	3.280		

<u>tampão Ac^-/HAc</u>		<u>$\text{Ac}^- + \text{Fe}^{3+}$</u>	
tempo(min)	pH	tempo(min)	pH
0	5.319	0	6.170
1	5.320	1	6.156
2**	5.015	2	6.145
3	5.008	3	6.136
4	5.008	4	6.133
5	5.012	5	6.132
20	5.012	6	6.129
		7	6.128
		10	6.128

do tampão N_3^-/HN_3 pois os complexos são mais estáveis que os produtos resultantes de uma eventual hidrólise.

- em pH 3 o In^{3+} não sofre hidrólise e a solução de NaClO_4 com In^{3+} pode ser preparada sem muito receio.

Tabela IV-20 - Resultados de 3 séries de adições de volumes determinados de soluções Ac^-/HAc a 5,03 ml de H_2O . Os tampões foram preparados pela adição de volumes grandes (~ 2 ml) de solução de HCl e Ac^- .

Volume tampão (ml)	pH		
	1º tampão	2º tampão	3º tampão
.050	6.225	6.208	6.228
.100	6.150	6.140	6.153
.150	6.100	6.096	6.105
.200	6.063	6.058	6.066
.300	6.018	6.012	6.023
.500	5.964	5.960	5.968
.700	5.930	5.926	5.933
1.000	5.903	5.896	5.906
1.300	5.881	5.876	5.883
1.650	5.853	5.850	5.854
2.000	5.830	5.827	5.829
2.500	5.813	5.810	5.814
3.000	5.802	5.800	5.803

IV-11. A OBTENÇÃO DA CURVA DE FORMAÇÃO DO SISTEMA $\text{In}^{3+}/\text{N}_3^-$

Os estudos anteriores demonstraram que a utilização do método dos 2 tampões é viável desde que se estabeleçam algumas condições experimentais: adição de soluções de HClO_4 e N_3^- na preparação dos tampões em quantidades suficientes para diminuir o erro relativo dos volumes e redução das perdas de HN_3 . Foi elaborado um método onde volumes suficientemente grandes de soluções de N_3^- e HClO_4 eram adicionados dentro do cilindro da bureta de pistão, de forma que a transferência dos tampões dos balões para a bureta fosse eliminada e não se perdesse muito HN_3 . O volume final dos tampões com e sem In^{3+} , dentro da bureta, era de 8,000 ml e as soluções tinham as seguintes constituições:

- tampão sem In^{3+}

$$\begin{cases} C_{\text{HClO}_4} &= 0,180 \text{ M} \\ C_{\text{N}_3^-} &= 0,200 \text{ M} \\ I &= 2,000 \text{ M} \end{cases}$$

- tampão com In^{3+}

$$\begin{cases} C_{\text{HClO}_4} &= 0,180 \text{ M} \\ C_{\text{N}_3^-} &= 0,200 \text{ M} \\ C_{\text{In}^{3+}} &= 3,687 \times 10^{-4} \text{ M} \\ I &= 2,000 \text{ M} \end{cases}$$

- NaClO_4 2,000 M

- NaClO_4 com In^{3+}

$$\begin{cases} C_{\text{In}^{3+}} &= 3,687 \times 10^{-4} \text{ M} \\ I &= 2,000 \text{ M} \end{cases}$$

O tampão sem In^{3+} foi preparado 3 vezes originando as 3 séries de medidas da tabela (IV-21). O tampão com In^{3+} foi preparado 2 vezes e os resultados das adições à solução de NaClO_4 com In^{3+} também estão na tabela (IV-21). Pela análise dos dados dessa tabela podemos concluir que houve uma certa reprodutibilidade nas 3 séries de valores de pH para N_3^-/HN_3 e nas 2 séries de pH para $\text{N}_3^-/\text{HN}_3/\text{In}^{3+}$; com estes dados foi possível construir a tabela (IV-22), onde os valores da série pH para N_3^-/HN_3 são a média daqueles obtidos na tabela (IV-21), o mesmo acontecendo para a série pH para $\text{N}_3^-/\text{HN}_3/\text{In}^{3+}$. Com os dados da tabela (IV-22) pôde-se construir parte da curva de formação $(\bar{n} \times |\text{N}_3|_2)$ mostrada nas figuras 18a, b. Não foi possível obter valores mais elevados de $\bar{n}$ porque o maior volume de tampão que se podia adicionar era 3,500 ml.

Com o objetivo de obter dados experimentais numa faixa de concentração de ligante livre maior que 0,006 mol/l e ao mesmo tempo testar a reprodutibilidade da curva nas figuras 18a, b, foram feitas novas medições utilizando-se tampões com concentração de ligante mais elevada. Uma vez conhecido o fato de que a hidrólise do In^{3+} não ocorre em meio complexante de N_3^- , prepararam-se os tampões N_3^-/HN_3 em razão de concentrações de 1:1; a concentração de HN_3 foi mantida em 0,180 M para evitar perdas maiores do ácido. As soluções foram preparadas pela adição dos reagentes diretamente à bureta de pistão (volume final = 10,000 ml) e as composições das mesmas foram as seguintes:

Tabela IV-21 - Resultados de adições de a) volumes determinados de soluções N_3^-/HN_3 ($\text{CHClO}_4 = 0,180 \text{ M}$, $\text{CN}_3^- = 0,200 \text{ M}$, $\text{I} = 2,000 \text{ M}$) a 5,03 ml de solução de NaClO_4 2,000 M e, b) volumes determinados de soluções $\text{N}_3^-/\text{HN}_3/\text{In}^{3+}$ ($\text{CHClO}_4 = 0,180 \text{ M}$, $\text{CN}_3^- = 0,200 \text{ M}$, $\text{C}_{\text{In}^{3+}} = 3,687 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{C}_{\text{H}^+/\text{In}^{3+}} = 1,277 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{I} = 2,000 \text{ M}$) a 5,03 ml de solução de NaClO_4 com In^{3+} ($\text{C}_{\text{In}^{3+}} = 3,687 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{I} = 2,000 \text{ M}$) ($\text{T} = 25,0^\circ\text{C}$). Os tampões foram preparados pela adição dos reagentes diretamente à bureta de pistão.

Volume tampão (ml)	pH para N_3^-/HN_3			pH para $\text{N}_3^-/\text{HN}_3/\text{In}^{3+}$	
	1 ^a solução	2 ^a solução	3 ^a solução	1 ^a solução	2 ^a solução
.030	4.151	4.139	4.146	2.948	2.943
.040	4.074	4.065	4.064	2.956	2.954
.050	4.020	4.014	4.015	2.965	2.964
.060	3.979	3.976	3.972	2.973	2.973
.080	3.920	3.922	3.917	2.990	2.988
.100	3.882	3.885	3.878	3.007	3.006
.120	3.854	3.854	3.848	3.023	3.023
.140	3.830	3.831	3.827	3.040	3.040
.160	3.813	3.814	3.809	3.056	3.057
.180	3.798	3.799	3.794	3.072	3.074
.200	3.786	3.788	3.781	3.088	3.090
.230	3.771	3.773	3.767	3.110	3.113
.260	3.758	3.761	3.754	3.132	3.135
.300	3.746	3.747	3.742	3.159	3.163
.340	3.734	3.736	3.731	3.184	3.190
.380	3.725	3.728	3.722	3.208	3.213
.410	3.719	3.722	3.717	3.224	3.230
.450	3.713	3.716	3.711	3.245	3.250
.490	3.707	3.710	3.705	3.264	3.269
.530	3.702	3.705	3.700	3.280	3.285
.580	3.697	3.700	3.696	3.299	3.305
.620	3.693	3.696	3.692	3.312	3.318
.670	3.689	3.692	3.687	3.328	3.333
.720	3.686	3.689	3.683	3.341	3.347
.770	3.682	3.685	3.680	3.353	3.359
.840	3.679	3.681	3.676	3.369	3.375
.910	3.675	3.677	3.673	3.382	3.388
.980	3.672	3.676	3.670	3.394	3.399
1.050	3.669	3.672	3.667	3.405	3.410
1.150	3.666	3.669	3.664	3.418	3.423
1.300	3.662	3.665	3.661	3.433	3.439
1.500	3.658	3.662	3.657	3.450	3.456
1.700	3.655	3.658	3.654	3.464	3.469
1.950	3.653	3.656	3.652	3.476	3.482
2.200	3.651	3.653	3.650	3.487	3.491
2.500	3.649	3.650	3.648	3.496	3.501
2.800	3.647	3.649	3.646	3.503	3.508
3.000	3.646	3.648	3.645	3.507	3.512
3.250	3.645	3.647	3.644	3.512	3.517
3.500	3.644	3.645	3.643	3.517	3.521

Tabela IV-22 - Determinação de $\bar{n}$ e N_3^- através dos valores médios de pH das séries pH para N_3^-/HN_3 e pH para $N_3^-/HN_3/In^{3+}$, apresentados na Tabela IV-21.

Volume tampão (ml)	pH para N_3^-/HN_3	pH para $N_3^-/HN_3/In^{3+}$	pK_a	$ N_3^- _2$	$\bar{n}$
.030	4.143	2.946	4.784	1.598E-05	.05411
.040	4.065	2.955	4.731	2.379E-05	.07342
.050	4.017	2.965	4.705	3.321E-05	.08545
.060	3.976	2.973	4.679	4.235E-05	.1101
.080	3.920	2.989	4.651	6.248E-05	.1579
.100	3.882	3.007	4.633	8.369E-05	.1914
.120	3.852	3.023	4.619	1.074E-04	.2354
.140	3.829	3.040	4.608	1.324E-04	.2694
.160	3.812	3.057	4.602	1.583E-04	.3029
.180	3.797	3.073	4.596	1.858E-04	.3402
.200	3.783	3.089	4.591	2.164E-04	.3755
.230	3.770	3.112	4.586	2.634E-04	.4275
.260	3.758	3.134	4.582	3.132E-04	.4781
.300	3.745	3.161	4.577	3.831E-04	.5486
.340	3.733	3.187	4.571	4.617E-04	.6043
.380	3.725	3.211	4.571	5.419E-04	.6622
.410	3.720	3.227	4.569	6.041E-04	.7104
.450	3.714	3.248	4.567	6.913E-04	.7599
.490	3.708	3.267	4.565	8.732E-04	.8036
.530	3.703	3.283	4.563	9.817E-04	.8592
.580	3.698	3.302	4.561	9.892E-04	.9156
.620	3.694	3.315	4.559	1.082E-03	.9633
.670	3.690	3.331	4.558	1.197E-03	1.008
.720	3.686	3.334	4.557	1.324E-03	1.061
.770	3.683	3.356	4.556	1.444E-03	1.112
.840	3.679	3.372	4.554	1.623E-03	1.161
.910	3.675	3.285	4.553	1.788E-03	1.212
.980	3.673	3.397	4.553	1.949E-03	1.269
1.050	3.670	3.408	4.551	2.121E-03	1.302
1.150	3.667	3.421	4.551	2.347E-03	1.361
1.300	3.663	3.436	4.549	2.689E-03	1.458
1.500	3.659	3.453	4.548	3.134E-03	1.549
1.700	3.656	3.467	4.547	3.555E-03	1.611
1.950	3.654	3.479	4.547	4.031E-03	1.746
2.200	3.652	3.489	4.547	4.485E-03	1.837
2.500	3.649	3.699	4.545	5.013E-03	1.881
2.800	3.648	3.506	4.545	5.482E-03	1.997
3.000	3.647	3.510	4.545	5.781E-03	2.049
3.250	3.646	3.515	4.545	6.136E-03	2.086
3.500	3.644	3.519	4.543	6.493E-03	2.086

Figura 18a - Gráfico da curva de formação do sistema In^{3+}/N_3^- , construído com os dados da Tabela IV-22

Figura 18b - Gráfico da curva de formação do sistema $\text{In}^{3+}/\text{N}_3^-$, construído com os dados da Tabela IV-22 e na escala do gráfico da Figura 19

- tampão sem In^{3+}

$$\begin{cases} C_{\text{HClO}_4} = 0,180 \text{ M} \\ C_{\text{N}_3^-} = 0,360 \text{ M} \\ I = 2,000 \text{ M} \end{cases}$$

- tampão com In^{3+}

$$\begin{cases} C_{\text{HClO}_4} = 0,180 \text{ M} \\ C_{\text{N}_3^-} = 0,360 \text{ M} \\ C_{\text{In}^{3+}} = 9,832 \times 10^{-4} \text{ M} \\ I = 2,000 \text{ M} \end{cases}$$

- NaClO_4 2,000 M

- NaClO_4 com In^{3+}

$$\begin{cases} C_{\text{In}^{3+}} = 9,832 \times 10^{-4} \text{ M} \\ I = 2,000 \text{ M} \end{cases}$$

Foram preparados na bureta de pistão, 3 tampões N_3^-/HN_3 e a adição de volumes determinados a 5,03 ml de solução de NaClO_4 2,000 M resultou nas séries de medidas da tabela (IV-23). Na mesma tabela apresenta-se o resultado das medições efetuadas após as adições dos tampões $\text{N}_3^-/\text{HN}_3/\text{In}^{3+}$ à solução de NaClO_4 com In^{3+} . A reprodutibilidade das medidas de pH dentro de cada uma das etapas (tampões com e sem In^{3+}) é muito boa e comparando - se com os dados da tabela (IV-21) pode-se inferir que a utilização de tampões com razão de concentrações 1:1 conduz a melhores resultados pois o poder tamponante dessas soluções é maior. Na tabela (IV-24) são apresentados os valores médios dos pHs da tabela (IV-23), para as séries pH para N_3^-/HN_3 e pH para $\text{N}_3^-/\text{HN}_3/\text{In}^{3+}$. O cálculo de $\bar{n}$ e $|\text{N}_3^-|_2$ permitiu que se cons

trufisse o gráfico da curva de formação, apresentado na figura 19. Observa-se pela comparação das figuras 19 e 18b que as curvas de formação obtidas são bastante coincidentes, mostrando que a metodologia empregada na aquisição dos dados experimentais é satisfatória.

Pode-se concluir que a reprodutibilidade das curvas de formação obtidas em condições diferentes (pH, concentrações de N_3^- e In^{3+}) é um forte indício de que não se formam complexos polinucleares e que a hidrólise do In^{3+} não ocorre até pH 4,5, devido à forte complexação pelo N_3^- .