UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Fundamental

**ESTUDOS POTENCIOMÉTRICOS E DE
SOLUBILIDADE NO SISTEMA IODO/IODETO.
DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE
CÁLCULO DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO.**

RUTH GRANHEN TAVARES
TESE DE DOUTORAMENTO

Orientador :
Prof. Dr. EDUARDO ALMEIDA NEVES

SÃO PAULO — 1981

À memória de minha mãe, *CLARA*, por suas lições de tenacidade e amor à vida.

À meu pai, *AFONSO*, e meus irmãos, *ALDA*, *SÔNIA*, *ELIAS*, *CÉLIA*, *ANTÔNIO*, *ELIANA* e *LUCILÉIA*, como penhor de reconhecimento e afeto.

Meu especial reconhecimento ao Prof
EDUARDO ALMEIDA NEVES, pelo inesti-
mável apoio, consubstanciado por no-
tável contribuição científica alia-
da a inequívocas demonstrações de
amizade.

Um trabalho desta natureza, pelas razões mesmas que lhe marcam a origem, será, sempre, uma atividade eminentemente social.

Isto se dá pelo fato de que, para a sua execução, incorporamos não só o esforço daqueles que nos antecederam - abreviando a trilha por nós percorrida - como também porque, sob tensão, só se tornou possível com a colaboração de inúmeras pessoas, cuja participação - em que pese sua importância - muitas vezes não se evidencia nos resultados.

O auxílio que foi concedido primou pela generosidade e inteligência; sinto-me profundamente grata por isso

Ao amigo *Dr. HILKÍAS BERNARDO DE SOUZA*, pelo grande interesse demonstrado pela minha formação profissional, irrestrito apoio e confiança em mim depositada.

Ao *GUTZ, NITA e LÚCIO*, pela leitura crítica dos originais, excelentes discussões e sugestões.

Ao *ZACHEU e ROBERTO* pelo inestimável trabalho no desenho de figuras.

Ao *Prof. Dr. PASCOAL SENISE*, diretor do Instituto de Química da USP, pelas facilidades concedidas.

À *FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS DO PARÁ*, pela oportunidade.

À *ELZA MICHELOTO*, pela documentação bibliográfica.

À *EVA S. ZANELLATTO*, pela cuidadosa datilografia.

Ao apoio financeiro do *PEAS*, *CNPq* e *CAPES*.

Aos *PROFESSORES*, *PÓS-GRADUANDOS* e *FUNCIONÁ-
RIOS* do Instituto de Química da USP, pelo convívio amigo.

Aos queridos *ZACHEU*, *NITA*, *GIGI*, *SÍLVIA* e *LÚ-
CIO*, pela sólida amizade que cultivamos durante este perío-
do.

Para todos esses, e muitos outros que me be-
neficiaram com seu encorajamento, sugestões e amizade, expres-
so aqui meus sinceros agradecimentos.

INDICE

I - INTRODUÇÃO	1
I.1 - Objetivos do Presente Trabalho	2
I.2 - Revisão da Literatura Sobre o Sistema Iodo/Iodeto	4
II - APRECIACÕES GERAIS SOBRE MÉTODOS DE CÁLCULO DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO EM SISTEMAS MONONUCLEARES	17
II.1 - Generalidades	18
II.2 - O Método Gráfico: Suas Vantagens e Desvantagens	19
II.3 - Métodos por Computadores	22
II.4 - Apreciação Crítica Sobre a Utilização de Cálculos Computacionais	25
III - MÉTODOS DE CÁLCULO DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO DESENVOLVIDOS NESTE INSTITUTO DE QUÍMICA. CONTRIBUIÇÃO DO PRESENTE TRABALHO	28
III.1 - O Método da Resolução de Equações Simultâneas Niveladas	29
III.2 - O Método das Extrapolações Múltiplas ...	32
III.3 - O Método da Interpolação Regressiva	34
III.4 - O Processo Geral dos Mínimos Quadrados para Resolução de Equações Simultâneas ...	35
III.5 - O Método dos Mínimos Quadrados Aplicado às Equações de $F_0(X)$ Niveladas	40
III.6 - Programas Utilizados para Obtenção das Constantes de Equilíbrio pelo Método dos Mínimos Quadrados	48
III.7 - Aplicação da Sistemática de Cálculo Envolvendo o Princípio dos Mínimos Quadrados a um Sistema Modelo Hipotético	57
III.8 - Aplicação da Sistemática de Cálculo Envolvendo o Princípio dos Mínimos Quadrados ao Sistema $Sn(II)/F^-$	67

IV - ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DO SISTEMA IODO/IODETO, EM MEIO HOMOGÊNEO	73
IV.1 - Generalidades	74
IV.2 - Medidas Preliminares	76
IV.3 - Determinação do Potencial Condicional do Sistema em Meio Não-Complexante	84
IV.4 - Cálculo de $F_0(X)$	89
IV.5 - Cálculo das Constantes de Formação	90
IV.6 - Refinamento dos Valores das Constantes Ob- tidas	92
V - ESTUDO DOS EQUILÍBRIOS HETEROGÊNEOS NO SISTEMA IODO/IODETO	98
V.1 - Considerações Gerais	99
V.2 - Determinação da Solubilidade do Iodo na Ausência e Presença de Ions Iodeto. Medi- das de Potencial	101
V.3 - Cálculo dos Valores das Concentrações de Iodeto de Equilíbrio	104
V.4 - Tratamento dos Dados Obtidos	105
V.5 - Considerações Sobre a Possibilidade de Existirem em Equilíbrio Apenas as Espê- cies I_3^- e I_6^{2-}	122
V.6 - Escolha do Modelo mais Adequado	133
VI - REFINAMENTO FINAL DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO DAS ESPÉCIES MONONUCLEARES	135
VI.1 - Considerações	136
VI.2 - Correção dos Valores de $\beta_{1,1}$ e $\beta_{1,2}$	141
VII - NOVAS CONSIDERAÇÕES SOBRE O CÁLCULO DAS CONSTAN- TES DAS ESPÉCIES POLINUCLEARES	152
VII.1 - Especulações Sobre a Existência de Ou- tras Espécies	153
VII.2 - Uma Inusitada Função $\bar{n}'$	154
VII.3 - Decisão Pelo Número de Espécies	159
VII.4 - Especulações Sobre a Formação de I_8^{2-} ...	167
VII.5 - Especulações Sobre a Existência de I_9^{3-} .	169

VII.6 - Apresentação Final das Constantes de Equilíbrio	171
VIII - PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS E MEDIDAS PRELIMINARES	181
VIII.1 - Espectrofotometria no Sistema Iodo/Iodeto	182
VIII.2 - Solubilidade do Iodo em Soluções de Outros Haletos	194
VIII.3 - Outra Possibilidade de Estudos no Sistema Iodo/Iodeto	201
IX - PARTE EXPERIMENTAL	203
IX.1 - Reagentes e Soluções	204
IX.2 - Instrumentação	207
IX.3 - Métodos	209
CONCLUSÕES	214
RESUMO	219
ABSTRACT	221
GLOSSÁRIO	223
APÊNDICE	228
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	239

P A R T E I

Introdução

I.1 - OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

Entre a maioria dos trabalhos já realizados na área de Química Analítica deste Instituto, sempre ficou demonstrada certa tendência, ou mesmo um elevado grau de interesse pelo estudo dos equilíbrios de formação de complexos, especialmente no que se refere a complexos de haletos e pseudo-haletos de cátions metálicos¹⁻⁶.

Embora de caráter um pouco diferente, foi feito um estudo de complexos do tipo polihalogenados, ou melhor, polipseudohalogenados, com o sistema tiocianato/tiocianogênio⁷, onde observou-se em estudos preliminares a formação não apenas de espécies 1:1, mas também 2:1 e, possivelmente, 3:1. Apesar de serem complexos fracos, isto chamou atenção para o sistema iodo/iodeto, em relação ao qual a literatura, de um modo geral, se refere apenas à existência do íon triiodeto, I_3^- , como espécie mononuclear, tanto em meio aquoso quanto em solventes não aquosos.

Alguns autores, entretanto, observaram que

em concentrações elevadas de iodeto e/ou iodo os resultados não eram compatíveis com a formação apenas de triiodeto⁸⁻¹¹. Essas discordâncias, nos resultados, foram atribuídas à formação de outras espécies complexas, mas a maioria dos autores - objetivando estudar somente o íon triiodeto com mais profundidade - evitava, via de regra, as condições em que essas espécies poderiam vir a se formar, ou simplesmente excluía esta possibilidade.

Em vista disso, julgamos oportuno re-examinar este sistema, I_2/I^- , em meio aquoso e numa faixa bem ampla de concentração dos reagentes, com o interesse de evidenciar o maior número possível de espécies complexas, determinando suas constantes de estabilidade.

Assim, o presente trabalho abrange, em linhas gerais, os seguintes aspectos:

1. Estudo potenciométrico na presença de iodeto, em condições que favoreçam a formação das espécies mononucleares, isto é, de um ou mais íons iodeto coordenados a uma só molécula de iodo.

2. Estudo da solubilidade de iodo em soluções de iodeto, em condições que propiciassem o aparecimento tanto de espécies mononucleares quanto de polinucleares; estas, com participação de mais de uma molécula de iodo coordenada. Efetuaram-se medidas potenciométricas nestas soluções de equilíbrio heterogêneo, objetivando determinar as concentrações de iodeto de equilíbrio, necessárias à análise do sistema.

3. Estudo criterioso da aplicação de métodos de análise dos dados obtidos para a identificação das espécies em equilíbrio e cálculo das constantes de formação, combinando os dados resultantes das etapas 1 e 2, através de aproximações sucessivas (cálculo iterativo).

4. Estudos correlatos abrangendo revisão bibliográfica, apreciação crítica de métodos de cálculo de constantes de equilíbrio e desenvolvimento de uma sistemática apropriada, não só ao presente sistema, e de forma compatível com os recursos disponíveis na área.

I.2 - REVISÃO DA LITERATURA SOBRE O SISTEMA IODO/IODETO

O reconhecimento do poder de associação dos íons haletos a moléculas de halogênios formando complexos iônicos - os polihaleto - remonta ao início da química moderna. Desde então, inúmeros trabalhos tem surgido com vistas a esclarecer a natureza dos equilíbrios desses complexos formados.

A grande maioria dos trabalhos existentes sobre o assunto está voltada para o sistema iodo/iodeto, tendo em vista o fato de o iodo possuir uma baixa solubilidade em água, e esta ser consideravelmente aumentada em soluções de iodeto. As causas para este aumento de solubilidade foram debatidas por muito tempo, até se chegar a uma conclusão satisfatória.

BAUDRIMONT¹² verificou que, por meio de dis-

sulfeto de carbono, todo o iodo pode ser separado de uma solução de iodeto de potássio e concluiu que, desse modo, nenhum composto poderia existir em solução. Outros investigadores chegaram a conclusões semelhantes⁸. Estas conclusões não são necessariamente verdadeiras, em vista do que hoje se conhece sobre equilíbrio químico. Dentro dessas idéias podemos, por exemplo, argumentar que a elevada solubilidade do iodo em dissulfeto de carbono explicaria sua remoção do equilíbrio, levando a um desaparecimento de qualquer espécie que se forme.

LeBLANC e NOYES¹³, entretanto, verificaram que o ponto de congelação de uma solução de iodeto de potássio é muito pouco alterado pela adição de iodo e, por outro lado, a condutividade elétrica da solução é consideravelmente menor. Estes fatos sô poderiam ser explicados admitindo-se a formação de outro composto na solução. Os mesmos resultados e conclusões foram obtidos, também com medidas crioscópicas, por PATERNO e PERATONER¹⁴.

Utilizando a Lei de Distribuição de uma substância entre dois solventes não miscíveis JAKOWKIN¹⁵ determinou, a 25°C, a quantidade de iodo não combinado em solução de iodeto de potássio e, por aplicação da Lei de Ação das Massas, verificou que seus resultados eram concordantes com a existência de um equilíbrio representado pela equação $KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$, ficando, assim, definitivamente aceita a existência do íon I_3^- em solução.

O equilíbrio $I_{(aq)}^- + I_{2(s)} \rightleftharpoons I_{3(aq)}^-$, tem

sido - a partir de então - bastante estudado em soluções aquosas^{8-11,16-31}.

Estudando a solubilidade do iodo em solução aquosa de iodeto de potássio, NOYES e SEIDENSTICKER¹⁶ verificaram a formação de KI_3 ; ABEGG e HAMBURGER³², trabalhando tanto em solução aquosa quanto em solução benzênica, encontraram apenas KI_7 .

Com o objetivo de confirmar os resultados de JAKOWKIN, e também para verificar a influência da temperatura no valor da constante de dissociação da espécie KI_3 encontrada por este, DAWSON⁸ efetuou uma série de experimentos, nas mesmas condições e também na temperatura de $13,5^{\circ}C$. Seus resultados mostraram-se todos concordantes com os de JAKOWKIN, tendo observado, ainda, que a temperatura influencia grandemente o valor da constante de dissociação do complexo.

DAWSON e GAWLER¹⁷ verificaram que o nitrobenzeno possui um grande poder de solubilização do iodo (muito maior que o da água), e que nas soluções saturadas de iodeto de potássio, contendo pequenas concentrações de iodo, forma-se essencialmente KI_3 . Em soluções saturadas de iodo a espécie mais alta é o KI_9 . Em trabalhos posteriores, efetuados também em nitrobenzeno, DAWSON e GOODSON¹⁸ estudaram o comportamento do sistema usando iodetos de outros metais alcalinos, iodetos de amônio e de metais alcalino-terrosos e concluíram que o limite máximo da formação de iodetos metálicos é MI_9 , o que também foi verificado por STRÖMHOLM¹⁹. DAWSON^{20,21} admite ainda a formação das espécies KI_3 , KI_5 , KI_7 e KI_9 , to-

das em equilíbrio.

Com os dados obtidos por DAWSON²⁰, KRYŠ³³ calculou os valores das constantes de estabilidade das espécies I_3^- , I_5^- , I_7^- e I_9^- , adaptando equações deduzidas por YATSI-MIRSKII³⁴.

WASHBURN e STRACHAN²² encontraram apenas I_3^- em seus experimentos de distribuição de iodo em água e tetracloreto de carbono, utilizando ácido iodídrico e iodo como reagentes. Por outro lado, BRAY e MacKAY^{23,24} verificaram, por meio de medidas de solubilidade e força eletromotriz, a existência de outro poliodeto - além de I_3^- - que provavelmente seria o íon pentaíodeto, I_5^- . A existência de I_5^- , além de I_3^- , foi também verificada por outros pesquisadores^{25,35-39}.

Através de medidas de solubilidade - saturando com iodo soluções de iodeto - LINHART²⁶ encontrou que, a 25°C, as espécies formadas são I_3^- e I_{14}^{2-} para as quais determinou as constantes de formação. Recalculou ainda os dados de BRAY e MacKAY²³ bem como os de PARSONS e WHITTEMORE²⁷, concluindo que, também para os dados desses autores, seria válida sua proposição de formação dessas duas espécies.

CHEESMAN e col.²⁸, efetuando estudos de solubilidade no sistema $NaI-I_2-H_2O$, a 0°C, verificaram ausência de fase sólida correspondente ao NaI_3 ; os compostos obtidos foram os sais duplos $NaI.NaI_3.6H_2O$ e $NaI_3.NaI_5.4H_2O$. BRIGGS e col.²⁹, estudando o mesmo sistema a 0°C e -15°C, comprovaram a existência - na fase sólida - de complexos de baixa estabilidade e bastante hidratados, do tipo $Na_4I_{14} \cdot (13-15)H_2O$,

$\text{Na}_5\text{I}_{11} \cdot (17-19)\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{I}_8 \cdot (10-11)\text{H}_2\text{O}$. A primeira dessas espécies se aproxima, em composição, do triiodeto de sódio.

JONES e KAPLAN⁹ observaram - ao determinarem a constante de equilíbrio para a reação $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}_3^-$, a 25°C - que os resultados obtidos não apresentam qualquer variação sistemática com a concentração de iodo, entre os limites de 2 a 33% de saturação, nem com a concentração de iodeto, entre os limites de 0,01 a 0,1 N. Entretanto, para concentrações mais elevadas de iodeto, verificaram a existência de variações indicando formação de outros poliidetos.

BRIGGS e GEIGLE⁴⁰, por sua vez, não observaram formação de KI_3 no sistema KI/I_2 , entre as temperaturas de 75°C e 160°C e concentração de I_2 entre 47 e 100 mol %.

Uma discussão de caráter geral sobre a formação do íon I_3^- , em equilíbrio reversível, é feita por JONES⁴¹.

Medidas de volume específico, executadas por GIBSON⁴² no sistema iodo/iodeto, revelaram pequenas quantidades de KI_3 .

MARTIN⁴³ observou que quando se titula iodo, com solução de tiosulfato de sódio, em presença de solução de benzonitrila contendo água e iodeto de potássio, a adição de amido à solução não produz coloração azul. Efetuou, então, um estudo de distribuição de iodo entre água e benzonitrila verificando que esta remove, quase completamente, o iodo da solução aquosa, o que explicaria o fenômeno observado.

Através de medidas de viscosidade e densidade em soluções de iodo e iodeto de potássio, tendo como solvente uma mistura água-álcool ($\pm$ 55% de álcool), VENTURELLO e AGLIARDI⁴⁴ evidenciaram a formação das espécies $KI \cdot I_2$, $KI \cdot 3I_2$, $KI \cdot 4I_2$ ou dos íons correspondentes I_3^- , I_7^- e I_9^- , não havendo, segundo esses autores indícios da presença da espécie $KI \cdot 2I_2$ ou I_5^- .

Para determinação do valor de ΔH do triiodeto, AWTREY e CONNICK^{45, 46} mediram espectrofotometricamente a concentração deste íon em diferentes temperaturas. Utilizando a constante determinada a 25°C por JONES e KAPLAN⁹, calcularam a concentração de iodo para chegarem aos valores das constantes de equilíbrio da espécie em cada temperatura.

Desde o trabalho de JAKOWKIN¹⁵, tem sido observado que I_3^- não é a única espécie em equilíbrio com iodo e iodeto. Em vista disso DAVIES e GWYNNE¹⁰ re-examinaram este sistema, em várias temperaturas, utilizando a técnica de partição entre fases aquosa e de tetracloreto de carbono. Constataram a existência de I_3^- e I_6^{2-} , um dímero do triiodeto, determinando suas constantes de formação.

Ao estudarem, por via espectrofotométrica, o equilíbrio entre I^- , I_2 e I_3^- , em meio de $HClO_4$ 1,0 M, 0,1 M e 0,05 M e nas temperaturas de 20 a 27°C, KATZIN e GEBERT⁴⁷ verificaram que a estabilidade do íon I_3^- aumenta com o aumento de temperatura. Este efeito é mais acentuado na solução mais ácida. Seus resultados são o inverso daqueles encontrados por outras técnicas^{8, 9}. Este fato foi posteriormente compro-

vado pelos mesmos autores⁴⁸ em um estudo efetuado no mesmo sistema por medidas de solubilidade de iodo em soluções de iodeto de potássio, utilizando baixas concentrações dos reagentes para evitar a formação de poliiodetos mais altos.

Medidas de condutância elétrica em soluções de poliiodetos de tetrametilamônio e tetrapropilamônio, efetuadas por POPOV, RYGG e SKELLY⁴⁹, mostraram que o íon I_7^- é relativamente estável em altas concentrações dos reagentes; em baixas concentrações ocorre dissociação em pentaiodeto, I_5^- , e iodo, I_2 .

SAKELLARIDIS^{50, 51}, baseando-se no princípio do método das variações contínuas⁵², propôs um método que permite determinar a constante K, para uma espécie que - em certas condições experimentais - predomine em um equilíbrio. O valor dessa constante é determinado a partir de medidas experimentais, que podem ser efetuadas com precisão mesmo no caso de complexos pouco estáveis, e da utilização de duas equações simples. O método proposto foi aplicado, pelo autor, à espectrofotometria para estudar os equilíbrios entre iodo e iodeto de cálcio e entre iodo e iodeto de estrôncio, em soluções aquosas, sendo determinadas, respectivamente, as constantes de equilíbrio das espécies $Ca(I_3)_2$ e $Sr(I_3)_2$.

DANIELE⁵³ efetuou medidas espectrofotométricas, nos dois comprimentos de onda de absorção máxima da espécie I_3^- , 288 e 350 nm, numa extensa faixa de concentrações muito baixas de iodo e iodeto, em cinco temperaturas diferentes. Obteve resultados muito concordantes e concluiu que - pe

lo menos na faixa de concentração em que trabalhou (iodo de $1,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-5}$ M e iodeto de $1,0 \times 10^{-5}$ a 0,08 M) - o único complexo formado é o I_3^- , monômero. Medidas de ΔH da reação foram também obtidas.

A constante de estabilidade do complexo I_3^- , em acetonitrila, foi determinada por DESBARRES⁵⁴, através de medidas potenciométricas. O autor verificou que neste solvente o íon I_3^- é um complexo muito mais estável que em água, o que permite evidenciar dois sistemas de oxi-redução: I_3^-/I^- e I_2/I_3^- , de potenciais normais muito diferentes.

Com o objetivo de estudar a termodinâmica da solubilidade do iodo e a formação do íon triiodeto, RAMETTE e SANDFORD, Jr.¹¹ realizaram medidas espectrofotométricas, cobrindo uma ampla faixa de temperatura e em força iônica muito baixa, para evitar desvios causados pela formação da espécie I_6^{2-} , já anteriormente verificada por DAVIES e GWYNNE¹⁰. As absorptividades molares medidas em 353 nm, comprimento de onda de absorção máxima da espécie I_3^- , apresentaram uma relação linear com a concentração de iodeto. Entretanto, em 287 nm (comprimento de onda do outro máximo de absorção), a absorptividade decresce com o aumento da concentração de iodeto. Este efeito, já verificado anteriormente por dois outros autores^{55,56}, foi atribuído à formação de uma nova espécie, possivelmente I_4^{2-} . Por outro lado, medidas de solubilidade de iodo em soluções muito diluídas de iodeto de potássio levaram a valores da constante de formação do íon I_3^- mais elevados que os obtidos em outros trabalhos^{10,45-48}. Esta dife-

rença foi explicada admitindo a formação da espécie I_5^- , pentaiodeto.

Nos últimos anos, a atenção dos investigadores esteve centralizada principalmente no comportamento e estabilidade dos poliodetos em solventes não aquosos. PARKER⁵⁷, POVAROV e BARBASHEVA⁵⁸, BREANT e SINICKI^{59,60}, por exemplo, determinaram a constante de formação do íon I_3^- em dimetilformamida.

Os potenciais de oxi-redução do par I_2/I^- foram estudados por MARCHON⁶¹ em soluções de nitrobenzeno e acetonitrila. A constante de dissociação do íon I_3^- foi a mesma em ambos os solventes.

As constantes de formação do íon I_3^- foram também determinadas em acetonitrila⁶², dimetilsulfóxido⁶³ e em etanol⁶⁴.

Estudos voltamétricos da redução do iodo em ácido acético glacial, em soluções contendo perclorato de sódio, evidenciaram a formação do íon triiodeto⁶⁵.

COURTOT-COUCPEZ e L'HER⁶⁶ obtiveram as constantes de formação dos íons I_3^- e I_5^- , em soluções de carbonato de propileno, através de medidas potenciométricas.

As constantes de formação dessas espécies, I_3^- e I_5^- , foram também determinadas, potenciometricamente, nas misturas etanol-água e acetonitrila-água, por TRÉMILLON e col.⁶⁷, os quais verificaram que, em ambos os solventes, a estabilidade do íon I_3^- aumenta consideravelmente com o aumen-

to da concentração do solvente orgânico. Entretanto, nenhuma tendência pôde ser observada com respeito à constante de formação do íon I_5^- .

A cinética do equilíbrio entre I^- , I_2 e I_3^- foi estudada por MACAGNO e col.⁶⁸ em soluções de acetonitrila, usando eletrodo giratório de platina. BARBASHEVA e col.^{69,70} também estudaram o sistema com eletrodo giratório de platina, em dimetilformamida, e observaram duas ondas correspondendo às reações $3I^- \longrightarrow I_3^- + 2e^-$ e $2I_3^- \longrightarrow 3I_2 + 2e^-$.

Embora nosso interesse, ao fazer esta revisão, estivesse voltado para o comportamento do sistema iodo/iodeto em solução, cabe acrescentar que existem numerosos trabalhos a esse respeito porêm realizados especificamente com poliiodetos sólidos⁷¹⁻⁸⁵.

Do que se conhece atualmente sobre as estruturas dos íons polihaleto ou, mais particularmente, íons poliiodetos, grande parte foi devida, principalmente, a estudos de difração de raios-X dos sais cristalinos, embora, ultimamente, estes venham sendo substituídos por outras técnicas como difração de neutrons, espectroscopia Mössbauer, etc.⁸⁶.

O íon triiodeto tem a propriedade de assumir tanto uma forma simétrica quanto assimétrica (Fig. I.1), dependendo da natureza do sal do qual o íon faz parte. Por exemplo, no sal $|\text{AsPh}|^+ |I_3|^-$ sua estrutura é simétrica, enquanto em CsI_3 e NH_4I_3 é assimétrica⁸⁴.

FIGURA I.1 - Estrutura dos Íons Triiodetos⁸⁶.

O íon pentaiodeto, no complexo $|\text{NMe}_4||\text{I}_5|$, apresenta uma estrutura aproximadamente planar em forma de "V" (Fig. I.2), onde cada "segmento" do "V" corresponde a um íon I_3^- assimétrico. Este íon pode então ser representado por $|\text{I}(\text{I}_2)_2|^-$, isto é duas moléculas de iodo coordenadas a um íon iodeto simples⁸⁵.

FIGURA I.2 - Estrutura do íon I_5^- em Me_4N^+ ⁸⁶.

O íon I_7^- , no complexo $|\text{NEt}_4|\text{I}_7|$, tem sido objeto de análises estruturais detalhadas^{84,87,88}. Em sua estrutura (Fig. I.3), associadas a cada íon I_3^- , existem duas moléculas de iodo e, a cada molécula de iodo, um íon I_3^- . Daí o complexo ser mais realisticamente representado por $|\text{NEt}_4|^+|\text{I}_3(\text{I}_2)_2|^-$.

FIGURA I.3 - Estrutura Reticular do íon I_7^- em Et_4N^{+86} .

A estrutura cristalina do sal $|NMe_4|I_9$ (Fig. I.4) é considerada como sendo resultante da associação de unidades de íons I_7^- com moléculas de I_2 adicionais^{84,87,88}.

FIGURA I.4 - Estrutura Reticular do íon I_9^- em Me_4N^{+86} .

Como se vê, da literatura consultada, a falta de trabalhos novos em meio aquoso sugere certa exaustão do campo, como se tivessem sido dirimidas as dúvidas existentes sobre as espécies que se formam. O presente trabalho levanta novamente a questão das espécies presentes, em vista das discordâncias da literatura, e ainda por acreditarmos na existência de espécies como I_4^{2-} . Acreditamos ainda que a expe-

riência já adquirida pelo grupo na obtenção de constantes de equilíbrio, juntamente com o uso de processos modernos de cálculos, podem levar a resultados significativos. A combinação do método potenciométrico com o de solubilidade foi o ponto fundamental para a elucidação do presente sistema^{89,90}.

P A R T E II

Apreciações Gerais Sobre Métodos de Cálculo de Constantes de Equilíbrio em Sistemas Mononucleares.

II.1 - GENERALIDADES

É bastante extensa a literatura sobre tratamento de dados experimentais para obtenção das constantes de equilíbrio de complexos sucessivos em solução. Os procedimentos gerais de tratamento de dados, bem como discussões de métodos experimentais para aquisição desses dados, estão bem descritos em textos como os de ROSSOTTI-ROSSOTTI⁹¹, JONES⁹², YATSIMIRSKII³⁴, CROW⁹³, BECK⁹⁴ e ROSSOTTI⁹⁵.

De um modo geral, todos eles se utilizam de funções matemáticas que relacionam essas constantes, obviamente as incógnitas, com a grandeza medida experimentalmente.

Dentre essas, a mais frequentemente utilizada é a função de FRONAEUS $F_0(X)$, definida como grau de complexação^{96,97}, expressa pela relação

$$F_0(X) = \frac{C_M}{[M]} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [X]^i \quad (\text{II.1})$$

O uso tão difundido do tratamento dessa função, $F_0(X)$, pode ser devido à facilidade de se obtê-la por di

versas técnicas experimentais, quais sejam:

1. potenciométricas - através do método de LEDEN⁹⁷, quando são efetuadas medidas de metal livre, ou através do método de FRONAEUS⁹⁸, quando se efetua medidas de ligante livre, convertendo-se a função de BJERRUM, $\bar{n}^{99}$, em $F_0(X)$ por processo de integração.

2. polarográficas - como através do método de DeFORD e HUME¹⁰⁰, medindo-se o potencial de meia onda, $E_{1/2}$ e a corrente de difusão.

3. espectrofotométricas - através do método de FRONAEUS⁹⁸, obtendo-se os valores de $\bar{n}$ pelo método das soluções correspondentes de BJERRUM^{101,102} e integrando-se, a seguir, a curva de $\bar{n}$ vs. $\log[X]$.

II.2 - O MÉTODO GRÁFICO: SUAS VANTAGENS E DESVANTAGENS

O tratamento original da função $F_0(X)$, proposto por LEDEN¹⁰³, consiste em se obter os valores das constantes por extrapolações dos gráficos de funções subsidiárias $F_i(X)$ vs. $[X]$, onde i varia de 1 a n .

A vantagem principal da utilização deste método é a facilidade de detecção de erros acidentais, cometidos durante a obtenção dos dados experimentais, pela observação de pontos situados muito fora de uma curva ou reta usada nas extrapolações.

Outra importante vantagem da utilização de métodos gráficos é a informação obtida sobre o número de espécies presentes no sistema. Daí a recomendação feita por diversos autores de sempre iniciar o tratamento dos dados, por processo gráfico.

Entretanto, o uso de extrapolações gráficas tem revelado alguns inconvenientes, tais como:

1. a análise dos mesmos dados, efetuada por pessoas diferentes, pode conduzir a diferentes resultados, sendo, portanto, bastante sujeito a erros subjetivos.

2. algumas vezes ocorre a impossibilidade de serem obtidos dados experimentais que cubram, de maneira bem distribuída, a região de predominância de cada espécie; outras vezes ocorre de se obtê-los, mas com baixa precisão e/ou exatidão. Isto dificulta grandemente a extrapolação.

3. Quando o sistema é constituído de várias espécies, as extrapolações gráficas de constantes intermediárias, como β_2 , se o sistema apresenta quatro espécies, β_3 , se o sistema apresenta cinco espécies, ou β_4 , se o sistema apresenta seis espécies, tornam-se muito difíceis. A dificuldade decorre do fato de que os valores de $F_i(X)$ representativos da espécie MX_i - se essa espécie for intermediária - encontram-se numa faixa de concentração relativamente elevada de ligante (região em que haja predominância da espécie) e, como consequência, as extrapolações para concentração de ligante tendendo a zero são feitas com pontos às vezes muito

afastados da origem, causando incertezas, por vezes muito grandes, no valor encontrado para a constante.

4. Quando o sistema é constituído de várias espécies e aquela cuja constante se deseja determinar apresenta uma baixa estabilidade em relação às demais, o erro cometido na extrapolação também é elevado.

5. Quando os complexos são fortes e o método de obtenção dos dados não fornece os valores das concentrações de ligante livre, o procedimento torna-se muito demorado e mais sujeito a erros, pois deve-se repeti-lo várias vezes para se chegar, por aproximações sucessivas, aos valores das concentrações de ligante livre.

Estes aspectos indiscutivelmente negativos, frequentemente observados no decorrer do estudo de equilíbrios, fizeram com que inúmeros investigadores se empenhassem na procura de processos aperfeiçoados, que tornassem possível a obtenção de valores mais confiáveis para as constantes e com menor dispêndio de tempo. Contudo, é sempre recomendável que seja feita a análise gráfica do sistema, antes de qualquer tratamento mais sofisticado.

Para obtenção das constantes de equilíbrio do sistema $\text{Cd(II)}/\text{piridina}/\text{Cl}^-$, por exemplo, GUTZ¹⁰⁴ utilizou uma sistemática especial de tratamento de dados recorrendo, entretanto, à análise prévia do sistema pelo método gráfico.

A situação é bem mais complicada quando es-

pêcies polinucleares estão presentes, pois mesmo através dos valores de $\bar{n}$ não se pode ter idéia das espécies existentes. Este é o caso, por exemplo, do sistema Ni(II)/N_3^- estudado por SUÁREZ^{105,106}, onde o tratamento dos dados experimentais é muito difícil de ser efetuado sem uma análise gráfica do sistema que produza informações sobre quais espécies estão presentes. O tratamento dos dados poderia, é verdade, ser feito diretamente através de cálculo computacional, pelo procedimento das tentativas (Parte II.3), mas às vezes ocorre chegar-se a uma boa solução matemática para o sistema, porém quimicamente inviável ou pouco provável.

II.3 - MÉTODOS POR COMPUTADORES

Com o advento dos computadores e microprocessadores, a utilização dos mesmos, objetivando o aperfeiçoamento dos cálculos de constantes de equilíbrio, foi se tornando cada vez mais frequente devido às inúmeras vantagens que apresentam sobre o tratamento puramente gráfico, entre as quais:

1. a utilização desses métodos está menos sujeita a erros subjetivos. Os mesmos dados tratados por pessoas diferentes, através de um programa elaborado criteriosamente, geralmente conduzem aos mesmos resultados.

2. caso haja deficiência de dados experimentais necessários à obtenção dos valores das constantes, estes

podem ser obtidos por interpolação entre os dados disponíveis por diversos processos, inclusive por ajustamento de polinômios de grau adequado.

3. se o sistema é constituído por espécies de alta estabilidade, e as medidas experimentais não fornecem os valores da concentração de ligante livre, podem ser elaborados programas que efetuem automática e rapidamente as aproximações sucessivas necessárias à obtenção destes valores.

Os computadores foram primeiramente utilizados para cálculo de constantes de estabilidade por MacMASTERS e SHAAP¹⁰⁷, os quais elaboraram um programa para tratamento de medidas polarográficas fundamentado no método gráfico de ROSSOTTI e ROSSOTTI¹⁰⁸. Trata-se do uso de recursos da computação para aprimorar um método gráfico.

Daí por diante inúmeros programas tem surgido não somente para tratamento da função $F_0(X)$, mas também para tratamento de outras funções obtidas a partir de medidas polarográficas¹⁰⁹, potenciométricas¹¹⁰, espectrofotométricas¹¹¹⁻¹¹³ e calorimétricas¹¹⁴, entre outras.

Existe atualmente um número razoavelmente grande de programas, com peculiaridades próprias, destinados à resolução de problemas bastante diversificados. Alguns foram elaborados com a finalidade de aperfeiçoar processos gráficos, como é o caso do programa desenvolvido por THUN e col.¹¹⁵ onde é operada uma integração parabólica da função de FRONAEUS⁹⁸, eliminando - desse modo - os erros cumulativos

cometidos com o tratamento original. Há outros programas que permitem solucionar sistemas de equações simultâneas com n incôgnitas¹¹⁶ e outros, ainda, baseados no princípio dos mínimos quadrados (detalhes sobre esse princípio serão tratados no item III.4).

Os programas baseados no princípio dos mínimos quadrados constituem a grande maioria dos procedimentos computacionais, para determinação de constantes de equilíbrio, já divulgados.

Fundamentalmente, os programas que tem por base este princípio (dos mínimos quadrados) acham-se distribuídos em dois grupos: aqueles que determinam os valores das constantes e aqueles que refinam esses valores.

Entre os primeiros há dois casos a considerar. Em um deles, o número de espécies deve ser previamente conhecido através do método gráfico. O grupo de RYDBERG¹¹⁷⁻¹²¹ utiliza este tipo de procedimento. Outro caso é aquele que poderíamos denominar de "procedimento das tentativas", ou seja, propõe-se um determinado modelo e calculam-se os valores das constantes. Calculam-se novos valores para outro modelo e compara-se com o anterior, tendo por base algum parâmetro como por exemplo o desvio padrão das constantes encontradas para um e para outro modelo. Novos modelos vão sendo propostos até que se encontre um que produza menor desvio padrão.

O segundo tipo de procedimento (refinamento de constantes), largamente utilizado pelos grupos de PERRIN¹²²⁻¹²⁴, BURGER e GAIZER¹²⁵⁻¹²⁹ e SILLÉN¹³⁰⁻¹³³, consiste

basicamente em se atribuir incrementos a valores de constantes previamente encontrados por algum processo de tratamento, até que determinada condição seja alcançada; condição essa peculiar a cada programa mas que, em resumo, consiste em se obter o menor desvio entre os valores experimentais e os calculados com as constantes obtidas.

Comentários e discussões mais detalhados sobre esses métodos podem ser encontrados nas revisões de ROSSOTTI e col.¹³⁴, GANS¹³⁵, PERRIN¹³⁶, MEITES¹³⁷ e GAIZER¹³⁸.

O grupo de Química Analítica deste Instituto tem também desenvolvido alguns trabalhos nesse sentido, como veremos na próxima parte (Capítulos III.1 a III.3).

II.4 - APRECIÇÃO CRÍTICA SOBRE A UTILIZAÇÃO DE CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

O uso de cálculos computacionais para determinação de constantes de complexos não é aceito sem reservas por todos investigadores. Há quem os critique com certa veemência, como é o caso de ROSSOTTI¹³⁹ e HUME¹⁴⁰, os quais defendem a tese de que os resultados obtidos por métodos gráficos são comparáveis aos obtidos por computadores, com a vantagem do custo reduzido. HUME faz ainda sérias advertências ao uso indiscriminado e não criterioso de métodos por computadores.

Realmente, a utilização de computadores, pa-

ra essa finalidade, exige considerações sobre algumas questões fundamentais. Os erros sistemáticos nos experimentos podem ser um "perigo" muito sério no curso das avaliações. Em casos mais simples eles podem somente levar a valores errôneos das constantes, mas pode ocorrer também de os erros sistemáticos serem compensados por inclusão de uma constante de equilíbrio adicional, que na realidade não existe. Esses erros podem ser eventualmente observados fazendo-se uma análise gráfica prévia do sistema.

A seleção do modelo que descreva o sistema em estudo é também um outro ponto muito importante. É necessário verificar vários modelos concebíveis - pode ocorrer que os dados experimentais venham a ser descritos por mais de um modelo. A decisão entre dois modelos que forneçam um ajustamento satisfatório deve ser baseada em considerações químicas.

Finalmente, outra questão de fundamental importância é a ponderação dos dados experimentais individuais, pois, ao se tentar resolver um sistema de equações, como por exemplo de $F_0(X)$, cujos valores variem desde os de pequena até os de alta ordem de grandeza, somente os últimos tornam-se significativos dentro do sistema de equações. O problema reside, então, no fato de que - se apenas os valores de $F_0(X)$ mais altos são significativos - os resultados obtidos para as primeiras constantes de formação, tais como β_1 e β_2 , estariam afetados de erro, tendo em vista que, para as primeiras espécies, os valores de $F_0(X)$ mais baixos são que

são representativos. Daí a necessidade de ponderação desses valores para nivelá-los à mesma ordem de grandeza, o que é conseguido multiplicando-se ambos os membros de cada equação por um fator de ponderação ou fator-peso adequado.

P A R T E I I I

**Métodos de Cálculo de Constantes de Equilíbrio Desenvolvidos
Neste Instituto de Química. Contribuição do Presente Tra-
balho.**

III.1 - O MÉTODO DA RESOLUÇÃO DE EQUAÇÕES SIMULTÂNEAS NIVELADAS

O emprego de cálculo programado para determinação de constantes de estabilidade de complexos sucessivos, pelo grupo de NEVES^{6, 104, 105, 141-151} teve início com o trabalho desenvolvido por MILCKEN¹⁴¹, o qual propôs uma nova sistemática de cálculo dessas constantes através da resolução de equações simultâneas, de $F_0(X)$, niveladas com um fator de ponderação

$$f_i = \frac{F_0(X)_{\max}}{F_0(X)_i} \quad , \quad (\text{III.1})$$

onde $F_0(X)_{\max}$ é o valor de $F_0(X)$ correspondente à mais alta concentração de ligante utilizada.

A operação nivelamento, cuja finalidade e significado serão melhor entendidos no desenvolvimento deste capítulo, consiste em multiplicar cada equação por este fator f_i , aumentando os baixos valores de $F_0(X)_i$ para o valor má-

ximo, conforme a equação abaixo

$$F_o(X)_{\max} = F_o(X)_i \times f_i = f_i + \beta_1 [X] f_i + \dots + \beta_n [X]^n f_i \quad (\text{III.2})$$

A sistemática geral de trabalho adotada é a seguinte:

1. Obtenção dos valores experimentais de $F_o(X)$ dentro da mais ampla faixa possível de concentração de ligante; isto é, que os dados experimentais sejam representativos para todos os complexos, devendo cobrir - de modo regular - valores de $\bar{n}$ desde aproximadamente 0,3 até meia unidade abaixo do número máximo de coordenação.

2. Tratamento gráfico das funções de LEDEN, $F_i(X)$, para se ter uma idéia do número de espécies presentes, bem como para se desprezar pontos experimentais que se mostrem afetados grosseiramente de erros experimentais.

3. Atribuição do peso apropriado (ponto chave do método) a cada equação simultânea, o que, em outras palavras, significa multiplicar ambos os membros das equações pelo fator de ponderação f_i , já mencionado. Esta etapa é realizada simultaneamente com a seguinte, usando-se cálculo programado.

4. Agrupamento dessas equações simultâneas em tantos grupos quantas forem as constantes que se deseja determinar. O melhor critério é que este agrupamento seja feito pela ordem crescente da concentração de ligante, visto

que dessa maneira somam-se termos exponenciais da mesma ordem de grandeza. A fim de evitar a atribuição de pesos diferentes, deve ser usado, preferencialmente, o mesmo número de equações em cada grupo. Esta tarefa, envolvendo numerosos cálculos, ficou extremamente simplificada devido ao uso de cálculo programado. Fornecem-se à calculadora (HP-97) apenas os valores de $F_0(X)_{\max}$ e de pares das variáveis $F_0(X)_i$ e $[X]$, em sequência, até completar o grupo. Então, a calculadora imprime os coeficientes da seguinte equação simultânea

$$\Sigma F_0(X)_{\max} = \Sigma f_i + \beta_1 \Sigma [X] f_i + \dots + \beta_n \Sigma [X]^n f_i \quad (\text{III.3})$$

cujas incógnitas são as constantes de estabilidade.

5. Resolução do sistema de equações por cálculo matricial, em calculadora programável, quando então obtém-se os valores de $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$. A calculadora HP-97 tem recursos para resolver, apenas, até matrizes 4 x 4.

Este procedimento de cálculo foi aplicado em diversos sistemas^{141,144,145,149,151} com bons resultados. Como contribuição ao método, fizemos neste trabalho um refinamento, no sentido de aprimorá-lo, cuja discussão será apresentada no Capítulo III.5.

III.2 - O MÉTODO DAS EXTRAPOLAÇÕES MÚLTIPLAS

De acordo com a idéia de que, previamente à utilização de métodos mais sofisticados, deve-se efetuar a análise gráfica do sistema, CHIERICE¹⁴⁵ propôs um método para o aperfeiçoamento do tratamento gráfico de LEDEN, o qual consiste na linearização de curvas $F_i(X)$ vs. $[X]$ cujos pontos experimentais iniciem longe da origem.

A idéia baseou-se na hipótese de que, na região de predominância da espécie complexa MX_i , a função $F_i(X)$, descrita pelo polinômio

$$F_i(X) = \beta_i + \beta_{i+1}[X] + \dots + \beta_n[X]^{n-1} \quad , \quad (\text{III.4})$$

pode ser representada, com boa aproximação, pela equação

$$F_i(X) = \beta_i + a[X]^b \quad , \quad (\text{III.5})$$

onde $\underline{b}$ é um expoente ajustado por processo iterativo, e $\underline{a}$ um parâmetro que resulta da linearização da curva. Existe, então, um valor conveniente de $\underline{b}$ que ajusta a melhor reta na forma

$$F_i(X) = \beta_i + a x \quad , \quad (\text{III.6})$$

onde $x = [X]^b$. Um valor maior que este volta a "empená-la", ou seja, uma curva convexa torna-se côncava.

Nestas condições, o valor de β_i será a interseção da melhor reta $F_i(X)$ vs. $[X]^b$ ajustada.

Para efetuar estes cálculos foi escrito um programa, para a calculadora HP-97, que faz o tratamento de cinco pares de dados $F_i(X)$ e $[X]$.

Observou-se, entretanto, que os valores extrapolados para as constantes, utilizando-se este procedimento, resultavam cada vez maiores à medida que se tomavam pontos, para a linearização da curva, mais afastados da origem. Posteriormente SANTOS^{6,146} propôs um aperfeiçoamento desse processo o qual consiste em se efetuar, para uma mesma curva, várias linearizações em regiões cada vez mais amplas da curva, mas todos se originando no mesmo ponto. Cada linearização fornece um valor diferente para a constante. Entretanto, verificou-se que o gráfico dos vários valores extrapolados para as constantes em função da concentração máxima de ligante, respectiva a cada faixa, é uma reta cuja extrapolação para concentração de ligante igual a zero é o valor da constante β_i . Daí o nome "extrapolação múltipla".

III.3 - O MÉTODO DA INTERPOLAÇÃO REGRESSIVA

Este método, proposto também por SANTOS^{6, 147, 148}, consiste em interpolar valores de $F_0(X)$ para uma região de concentração de ligante onde não é possível obtê-los experimentalmente. Isto acontece, por exemplo, nos sistemas $\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$, $\text{Cu(I)}/\text{Br}^-$ e $\text{Cu(I)}/\text{SCN}^-$, entre outros, onde ocorre precipitação das espécies 1:1, impossibilitando a obtenção de dados experimentais representativos para a primeira espécie.

O procedimento resultou da observação de que a curva $\log F_0(X)$ vs. C_X ou $[X]$ apresenta, em determinado trecho de sua extensão, um comportamento semelhante ao de uma curva potencial do tipo

$$y = a x^b \quad (\text{III.7})$$

Assim, com o auxílio de uma calculadora programável, ajustam-se pontos da curva $\log F_0(X)$ vs. $[X]$ a uma curva potencial e interpolam-se, entre a origem e o primeiro ponto experimental disponível, tantos valores de $F_0(X)$ quantos forem necessários para o cálculo das constantes. O procedimento, embora não seja de alta exatidão, foi demonstrado ser, sem dúvida, um recurso importante de cálculo naqueles casos onde há dificuldades experimentais de coleta de dados.

III.4 - O PROCESSO GERAL DE MÍNIMOS QUADRADOS PARA RESOLUÇÃO DE EQUAÇÕES SIMULTÂNEAS

O princípio básico de cálculos por mínimos quadrados fundamenta-se no fato de que os melhores valores dos parâmetros, que aparecem numa equação, são aqueles que minimizam a soma dos quadrados dos desvios entre os valores calculados da variável dependente e os correspondentemente me-didos¹⁵².

Então, supondo-se que se deseje ajustar uma série de dados $x_1, y_1; x_2, y_2; \dots; x_N, y_N$ a uma equação do tipo

$$y = b x \quad (\text{III.8})$$

e, supondo-se ainda que os erros absolutos estejam normalmente distribuídos ao longo de toda a série de dados, procurar-se-á o valor do parâmetro b que minimize a soma dos quadrados dos desvios entre os valores calculados de y ($y_{j,\text{calc}}$) e os correspondentes valores de y medidos (y_j). Este somatório, denominado função residual S, é dado por

$$S = \sum_{j=1}^N (y_{j,\text{calc}} - y_j)^2, \quad (\text{III.9})$$

onde N é o número de dados utilizados para o ajustamento.

A condição de mínimo para essa função será alcançada quando $\partial S / \partial b = 0$.

Uma vez que os valores de $y_{j,calc}$ são obtidos pela equação

$$y_{j,calc} = b x_j \quad (III.10)$$

temos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial b} = 0 &= \frac{\partial [(bx_1 - y_1)^2 + (bx_2 - y_2)^2 + \dots + (bx_N - y_N)^2]}{\partial b} = \\ &= 2[(bx_1 - y_1)x_1 + (bx_2 - y_2)x_2 + \dots + (bx_N - y_N)x_N] \quad (III.11) \end{aligned}$$

sendo, portanto, fácil demonstrar que

$$b = \frac{\sum_{j=1}^N x_j y_j}{\sum_{j=1}^N (x_j)^2} \quad (III.12)$$

Do mesmo modo, para determinar os melhores valores de a e b na equação $y = a + bx$, basta derivar S em relação a a e b, quando então obtem-se duas equações envolvendo a e b, de fácil resolução.

Generalizando-se para um polinômio de ordem n, do tipo

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n, \quad (III.13)$$

a função residual S será representada por

$$S = \sum_1^N (a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n - y)^2 \quad (\text{III.14})$$

Para determinar os melhores valores dos parâmetros, deve-se encontrar o mínimo para $\underline{S}$ ou, em outras palavras, derivar $\underline{S}$ em relação a cada um dos parâmetros:

$$\frac{\partial S}{\partial a_0} = 0 = 2 \sum_1^N (a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n - y) \quad (\text{III.15.a})$$

$$\therefore \Sigma y = Na_0 + a_1 \Sigma x + a_2 \Sigma x^2 + \dots + a_n \Sigma x^n \quad (\text{III.15.b})$$

$$\frac{\partial S}{\partial a_1} = 0 = 2 \sum_1^N (a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n - y)x \quad (\text{III.16.a})$$

$$\therefore \Sigma yx = a_0 \Sigma x + a_1 \Sigma x^2 + a_2 \Sigma x^3 + \dots + a_n \Sigma x^{n+1} \quad (\text{III.16.b})$$

$$\frac{\partial S}{\partial a_2} = 0 = 2 \sum_1^N (a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n - y)x^2 \quad (\text{III.17.a})$$

$$\therefore \Sigma yx^2 = a_0 \Sigma x^2 + a_1 \Sigma x^3 + a_2 \Sigma x^4 + \dots + a_n \Sigma x^{n+2} \quad (\text{III.17.b})$$

$$\begin{array}{ccccccc} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{array}$$

$$\frac{\partial S}{\partial a_n} = 0 = 2 \sum_1^N (a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n - y)x^n \quad (\text{III.18.a})$$

$$\therefore \Sigma yx^n = a_0 \Sigma x^n + a_1 \Sigma x^{n+1} + a_2 \Sigma x^{n+2} + \dots + a_n \Sigma x^{2n} \quad (\text{III.18.b})$$

Fica-se, assim, com um sistema de $\underline{n}$ equações com $\underline{n}$ incógnitas do tipo

$$\Sigma y = N a_0 + a_1 \Sigma x + a_2 \Sigma x^2 + \dots + a_n \Sigma x^n \quad (\text{III.15.b})$$

$$\Sigma yx = a_0 \Sigma x + a_1 \Sigma x^2 + a_2 \Sigma x^3 + \dots + a_n \Sigma x^{n+1} \quad (\text{III.16.b})$$

$$\Sigma yx^2 = a_0 \Sigma x^2 + a_1 \Sigma x^3 + a_2 \Sigma x^4 + \dots + a_n \Sigma x^{n+2} \quad (\text{III.17.b})$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$\Sigma yx^n = a_0 \Sigma x^n + a_1 \Sigma x^{n+1} + a_2 \Sigma x^{n+2} + \dots + a_n \Sigma x^{2n} \quad (\text{III.18.b})$$

Os valores dos parâmetros podem, então, ser obtidos por resolução desse sistema de equações, através de cálculo matricial.

Cada uma das equações é obtida derivando-se a função $\underline{S}$ em relação a cada um dos parâmetros. Assim se temos, por exemplo, um polinômio de grau $\underline{n}$ cujo valor de a_0 é seguramente conhecido, pode-se subtraí-lo dos valores de y , resultando a equação

$$(y - a_0) = a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n \quad (\text{III.19})$$

A função residual correspondente a essa equação é:

$$S = \sum_1^N [(a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n) - (y - a_0)]^2 \quad (\text{III.20})$$

O sistema de equações encontrado, derivando-

se $\underline{S}$ em relação a $a_1, a_2, \dots, a_n$, será então

$$\Sigma(y - a_0)x = a_1 \Sigma x^2 + a_2 \Sigma x^3 + \dots + a_n \Sigma x^{n+1} \quad (\text{III.21.a})$$

$$\Sigma(y - a_0)x^2 = a_1 \Sigma x^3 + a_2 \Sigma x^4 + \dots + a_n \Sigma x^{n+2} \quad (\text{III.21.b})$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$\Sigma(y - a_0)x^n = a_1 \Sigma x^{n+1} + a_2 \Sigma x^{n+2} + \dots + a_n \Sigma x^{2n} \quad (\text{III.21.c})$$

Hã, pois, uma diminuição do número de incôgnitas e, conseqüentemente, do número de equações necessárias para a resolução do sistema. Nesse caso particular - em que $\underline{a_0}$ é conhecido - elimina-se a primeira equação. Se $\underline{a_1}$ é conhecido, elimina-se a segunda equação, após transposição do termo correspondente para o primeiro membro da equação, e assim por diante.

III.5 - O MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS APLICADO ÀS EQUAÇÕES DE $F_0(X)$ NIVELADAS

Mencionamos anteriormente (Capítulo III.1) a sistemática de cálculo adotada por MILCKEN¹⁴¹ para tratamento das equações de $F_0(X)$ niveladas com o fator

$$f_i = \frac{F_0(X)_{\max}}{F_0(X)_i}$$

Apesar dos bons resultados obtidos com este fator de nivelamento, não ficou bem esclarecido o significado matemático ou estatístico do mesmo. A idéia inicial, intuitiva, era a de converter os valores experimentais da função $F_0(X)$ a uma mesma grandeza - o valor máximo da série - recorrendo-se ao fator peso. Entretanto, estudos posteriores¹⁵⁰ levaram à conclusão de que nivelar todas as equações a um mesmo valor, $F_0(X)_{\max}$, significa nivelar, também a um mesmo valor, os erros experimentais cometidos em cada valor $F_0(X)_i$, conforme demonstrado a seguir.

Os valores de $F_0(X)$ são obtidos, potenciometricamente por exemplo, através de medidas experimentais de $\Delta E_{x,s}^{0'}$, referentes ao deslocamento do potencial condicional $E_s^{0'}$, em meio não complexante, para $E_x^{0'}$, em meio complexante. Essa variação de potencial é normalmente expressa pela equação:

$$\Delta E_{x,s}^{0'} = - \frac{RT}{nF} \ln F_0(X) \quad , \quad (\text{III.22})$$

podendo ser reescrita, para um valor qualquer $F_0(X)_i$ e para o valor particular $F_0(X)_{\max}$, da seguinte maneira:

$$F_0(X)_i = \exp \left[- \frac{nF (\Delta E_{x,s}^{0'})_i}{RT} \right] \quad (\text{III.23})$$

$$F_0(X)_{\max} = \exp \left[- \frac{nF (\Delta E_{x,s}^{0'})_{\max}}{RT} \right] \quad (\text{III.24})$$

Considerando que as medidas potenciométricas estão afetadas de um fator de erro constante, o qual provoca um desvio de $\pm \Delta E$ nos valores medidos de $\Delta E_{x,s}^{0'}$, tem-se então valores de $F_0(X)$ afetados desse erro, $F'_0(X)$, expressos pelas equações:

$$F'_0(X)_i = \exp \left\{ - \frac{nF [(\Delta E_{x,s}^{0'})_i + \Delta E]}{RT} \right\} \quad (\text{III.25})$$

$$F'_0(X)_{\max} = \exp \left\{ - \frac{nF [(\Delta E_{x,s}^{0'})_{\max} + \Delta E]}{RT} \right\} \quad (\text{III.26})$$

A maneira como ΔE afeta $F_0(X)_i$ e $F_0(X)_{\max}$ é vista pelas expressões:

$$F'_0(X)_i - F_0(X)_i = \Delta F_0(X)_i = \exp \left\{ - \frac{nF [(\Delta E_{x,s}^{0'})_i + \Delta E]}{RT} \right\} - \exp \left\{ - \frac{nF (\Delta E_{x,s}^{0'})_i}{RT} \right\} \quad (\text{III.27.a})$$

$$\therefore \Delta F_o(X)_i = \exp \left[- \frac{nF(\Delta E_{x,s}^{o'})_i}{RT} \right] \left[\exp \left(- \frac{nF \Delta E}{RT} \right) - 1 \right] \quad (\text{III.27.b})$$

Do mesmo modo

$$\begin{aligned} F_o'(X)_{\max} - F_o(X)_{\max} = \Delta F_o(X)_{\max} &= \exp \left\{ - \frac{nF[(\Delta E_{x,s}^{o'})_{\max} + \Delta E]}{RT} \right\} - \\ &- \exp \left[- \frac{nF(\Delta E_{x,s}^{o'})_{\max}}{RT} \right] \end{aligned} \quad (\text{III.28.a})$$

$$\therefore \Delta F_o(X)_{\max} = \exp \left[- \frac{nF(\Delta E_{x,s}^{o'})_{\max}}{RT} \right] \left[\exp \left(- \frac{nF \Delta E}{RT} \right) - 1 \right] \quad (\text{III.28.b})$$

Dividindo-se a eq. (III.28.b) pela (III.27.b) obtem-se o fator de nivelamento, f_i

$$f_i = \frac{\Delta F_o(X)_{\max}}{\Delta F_o(X)_i} = \frac{\exp \left[- \frac{nF(\Delta E_{x,s}^{o'})_{\max}}{RT} \right] \left[\exp - \frac{nF \Delta E}{RT} - 1 \right]}{\exp \left[- \frac{nF(\Delta E_{x,s}^{o'})_i}{RT} \right] \left[\exp - \frac{nF \Delta E}{RT} - 1 \right]} \quad (\text{III.29.a})$$

$$\therefore f_i = \frac{\Delta F_o(X)_{\max}}{\Delta F_o(X)_i} = \frac{F_o(X)_{\max}}{F_o(X)_i} \quad (\text{III.29.b})$$

Isto prova que o fator peso que nivela cada equação a uma mesma magnitude, $F_o(X)_{\max}$, é o mesmo fator que

nivela o erro cometido em $F_0(X)_i$ e $F_0(X)_{\max}$. O procedimento adotado por MILCKEN lida, pois, com equações simultâneas provenientes de dados ajustados ao mesmo erro experimental.

Entretanto, o método de resolução de equações simultâneas utilizado por MILCKEN apresenta uma certa arbitrariedade na escolha do número de equações que deve compor cada grupo. Quando se tem, por exemplo, um número de equações de $F_0(X)$ que não é divisível pelo número de incógnitas, algumas devem ser eliminadas - para se evitar atribuição de pesos diferentes aos grupos (Ítem III.1.4). A questão está em se saber quais dessas equações devem ser eliminadas, uma vez que os resultados podem flutuar em função dessa exclusão.

Em face desse inconveniente, elaboramos um programa, utilizando o princípio dos mínimos quadrados, para tratamento das equações de $F_0(X)$, niveladas com o fator

$$f_i = \frac{F_0(X)_{\max}}{F_0(X)_i}$$

Por esse método, todos os dados disponíveis de $F_0(X)$ e $[X]$ são processados de uma única vez não existindo, portanto, a necessidade de dividirmos as equações em grupos; logo, o empecilho apresentado pelo procedimento de MILCKEN desaparece. O sistema de equações resulta da derivação da função residual S em relação a cada parâmetro desconhecido (como foi discutido no Capítulo III.4), independentemente do número de equações de $F_0(X)$, desde que igual ou maior que o

número de incógnitas (do contrário o sistema ficaria incoerente).

Quando nivelamos as equações de $F_o(X)$ com o fator de ponderação, $f_i = \frac{F_o(X)_{\max}}{F_o(X)_i}$, obtemos equações do tipo da eq. III.2.

$$F_o(X)_{\max} = f_i + \beta_1 [X] f_i + \dots + \beta_n [X]^n f_i \quad (\text{III.2})$$

Como f_i é uma variável conhecida, medida experimentalmente, podemos reescrever esta equação da seguinte maneira:

$$(F_o(X)_{\max} - f_i) = \beta_1 [X] f_i + \beta_2 [X]^2 f_i + \dots + \beta_n [X]^n f_i \quad (\text{III.30})$$

A função residual $\underline{S}$ será, então, representada por

$$S = \sum_1^N [(\beta_1 [X] f_i + \beta_2 [X]^2 f_i + \dots + \beta_n [X]^n f_i) - (F_o(X)_{\max} - f_i)]^2 \quad (\text{III.31})$$

Assim, derivando $\underline{S}$, em relação a cada uma das constantes, para encontrar o mínimo desta função, temos

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_1} = 0 = 2 \sum_1^N [(\beta_1 [X] f_i + \beta_2 [X]^2 f_i + \dots + \beta_n [X]^n f_i) - (F_o(X)_{\max} - f_i)] [X] f_i \quad (\text{III.32.a})$$

$$\therefore \sum (F_o(X)_{\max} - f_i) [X] f_i = \beta_1 \sum [X]^2 f_i^2 + \beta_2 \sum [X]^3 f_i^2 + \dots + \beta_n \sum [X]^{n+1} f_i^2 \quad (\text{III.32.b})$$

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_2} = 0 = 2 \sum_1^N [(\beta_1 [X] f_i + \beta_2 [X]^2 f_i + \dots + \beta_n [X]^n f_i) - (F_0(X)_{\max} - f_i)] [X]^2 f_i$$

(III.33.a)

$$\therefore \Sigma (F_0(X)_{\max} - f_i) [X]^2 f_i = \beta_1 \Sigma [X]^3 f_i^2 + \beta_2 \Sigma [X]^4 f_i^2 + \dots + \beta_n \Sigma [X]^{n+2} f_i^2$$

(III.33.b)

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_n} = 0 = 2 \sum_1^N [(\beta_1 [X] f_i + \beta_2 [X]^2 f_i + \dots + \beta_n [X]^n f_i) - (F_0(X)_{\max} - f_i)] [X]^n f_i$$

(III.34.a)

$$\therefore \Sigma (F_0(X)_{\max} - f_i) [X]^n f_i = \beta_1 \Sigma [X]^{n+1} f_i^2 + \beta_2 \Sigma [X]^{n+2} f_i^2 + \dots + \beta_n \Sigma [X]^{2n} f_i^2$$

(III.34.b)

A resolução da matriz resultante fornece, então, os valores das constantes.

O procedimento adotado para obtenção dos valores das constantes por esse método é - na sua fase inicial - exatamente o mesmo utilizado por MILCKEN; ou seja, devemos em primeiro lugar obter, experimentalmente, valores de $F_0(X)$ bem distribuídos, em uma ampla faixa de concentração de ligante. Na impossibilidade de se obtê-los com essas características (uniformidade de distribuição experimental), é conveniente recorrermos a algum processo de interpolação dos mesmos.

Em seguida, convém efetuar com estes valores a análise gráfica do sistema, para se saber o número de espécies que compõem o sistema, bem como para se excluir pontos que se encontrem muito fora das curvas.

Posteriormente, os dados de $F_0(X)$ e $[X]$ são introduzidos na calculadora (HP-97), alimentada com o programa adequado (item III.6.1), a qual efetua o nivelamento das equações e fornece os coeficientes do sistema de equações como o apresentado na folha 47.

Podemos observar, neste sistema de equações, que os coeficientes em diagonal (assinalados com linha tracejada) são iguais. Esta característica permite significativa economia de memórias, na elaboração do programa, a ponto de tornar possível o tratamento de sistemas de até seis espécies com a calculadora HP-97.

Após a obtenção dos coeficientes, os valores das constantes são calculados por resolução da matriz na própria calculadora HP-97, até matriz 4×4 , ou em outra calculadora que possua mais recursos de memória para matrizes até 6×6 .

linha \ coluna							
	I	II	III	IV	V	VI	VII
I	$\beta_1 \Sigma[X]^2 f_i^2 + \beta_2 \Sigma[X]^3 f_i^2$	$\Sigma[X]^4 f_i^2 + \beta_3 \Sigma[X]^4 f_i^2 + \beta_3$	$\Sigma[X]^5 f_i^2 + \beta_4 \Sigma[X]^5 f_i^2 + \beta_4$	$\Sigma[X]^6 f_i^2 + \beta_5 \Sigma[X]^6 f_i^2 + \beta_5$	$\Sigma[X]^7 f_i^2 + \beta_6 \Sigma[X]^7 f_i^2$	$\Sigma[X]^8 f_i^2 + \beta_6 \Sigma[X]^8 f_i^2$	$\Sigma(F_0(X)_{\max}^{-f_i}) [X] f_i$
II	$\beta_1 \Sigma[X]^3 f_i^2 + \beta_2 \Sigma[X]^4 f_i^2$	$\Sigma[X]^5 f_i^2 + \beta_3 \Sigma[X]^5 f_i^2 + \beta_3$	$\Sigma[X]^6 f_i^2 + \beta_4 \Sigma[X]^6 f_i^2 + \beta_4$	$\Sigma[X]^7 f_i^2 + \beta_5 \Sigma[X]^7 f_i^2 + \beta_5$	$\Sigma[X]^8 f_i^2 + \beta_6 \Sigma[X]^8 f_i^2$	$\Sigma[X]^9 f_i^2 + \beta_6 \Sigma[X]^9 f_i^2$	$\Sigma(F_0(X)_{\max}^{-f_i}) [X]^2 f_i$
III	$\beta_1 \Sigma[X]^4 f_i^2 + \beta_2 \Sigma[X]^5 f_i^2$	$\Sigma[X]^6 f_i^2 + \beta_3 \Sigma[X]^6 f_i^2 + \beta_3$	$\Sigma[X]^7 f_i^2 + \beta_4 \Sigma[X]^7 f_i^2 + \beta_4$	$\Sigma[X]^8 f_i^2 + \beta_5 \Sigma[X]^8 f_i^2 + \beta_5$	$\Sigma[X]^9 f_i^2 + \beta_6 \Sigma[X]^9 f_i^2$	$\Sigma[X]^{10} f_i^2 + \beta_6 \Sigma[X]^{10} f_i^2$	$\Sigma(F_0(X)_{\max}^{-f_i}) [X]^3 f_i$
IV	$\beta_1 \Sigma[X]^5 f_i^2 + \beta_2 \Sigma[X]^6 f_i^2$	$\Sigma[X]^7 f_i^2 + \beta_3 \Sigma[X]^7 f_i^2 + \beta_3$	$\Sigma[X]^8 f_i^2 + \beta_4 \Sigma[X]^8 f_i^2 + \beta_4$	$\Sigma[X]^9 f_i^2 + \beta_5 \Sigma[X]^9 f_i^2 + \beta_5$	$\Sigma[X]^{10} f_i^2 + \beta_6 \Sigma[X]^{10} f_i^2$	$\Sigma[X]^{11} f_i^2 + \beta_6 \Sigma[X]^{11} f_i^2$	$\Sigma(F_0(X)_{\max}^{-f_i}) [X]^4 f_i$
V	$\beta_1 \Sigma[X]^6 f_i^2 + \beta_2 \Sigma[X]^7 f_i^2$	$\Sigma[X]^8 f_i^2 + \beta_3 \Sigma[X]^8 f_i^2 + \beta_3$	$\Sigma[X]^9 f_i^2 + \beta_4 \Sigma[X]^9 f_i^2 + \beta_4$	$\Sigma[X]^{10} f_i^2 + \beta_5 \Sigma[X]^{10} f_i^2 + \beta_5$	$\Sigma[X]^{11} f_i^2 + \beta_6 \Sigma[X]^{11} f_i^2$	$\Sigma[X]^{12} f_i^2 + \beta_6 \Sigma[X]^{12} f_i^2$	$\Sigma(F_0(X)_{\max}^{-f_i}) [X]^5 f_i$
VI	$\beta_1 \Sigma[X]^7 f_i^2 + \beta_2 \Sigma[X]^8 f_i^2$	$\Sigma[X]^9 f_i^2 + \beta_3 \Sigma[X]^9 f_i^2 + \beta_3$	$\Sigma[X]^{10} f_i^2 + \beta_4 \Sigma[X]^{10} f_i^2 + \beta_4$	$\Sigma[X]^{11} f_i^2 + \beta_5 \Sigma[X]^{11} f_i^2 + \beta_5$	$\Sigma[X]^{12} f_i^2 + \beta_6 \Sigma[X]^{12} f_i^2$	$\Sigma[X]^{13} f_i^2 + \beta_6 \Sigma[X]^{13} f_i^2$	$\Sigma(F_0(X)_{\max}^{-f_i}) [X]^6 f_i$

III.6 - PROGRAMAS UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO PELO MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

Para obtenção dos valores das constantes de equilíbrio necessitamos, basicamente, da utilização de dois programas, tendo em vista que a calculadora HP-97 não possui recursos suficientes para resolução em uma única etapa.

O primeiro programa permite a obtenção do sistema de equações, como o apresentado na folha 47, e o segundo a resolução desse sistema de equações por cálculo matricial.

A HEWLETT-PACKARD já fornece, para a calculadora HP-97, programas para resolução de matriz 3×3 (cartão SD-10A) e 4×4 (cartões MA1-07A1 e MA1-07A2), cujas listagens e instruções para uso encontram-se descritos nos manuais de instrução da própria calculadora^{153,154}.

A resolução de matriz 4×4 , no entanto, pertence a um conjunto de programas matemáticos que devem ser adquiridos separadamente. Em vista disso, achamos oportuno apresentar a listagem desse programa, bem como as instruções para sua utilização (Ítem III.6.2).

1. Programa para Obtenção do Sistema de Equações (Programa 1)

Este programa permite calcular os coeficientes das equações apresentadas na folha 47, o qual foi escrito para sistemas constituídos de até seis espécies.

Como será observado no item (B) (instruções para uso do programa 1), dependendo do comando pressionado para saída dos dados (se B ou C), a calculadora fornecerá resultados correspondentes a sistemas constituídos de quatro espécies (adaptando-se também a três espécies) ou de seis espécies (adaptando-se também a cinco espécies).

A razão para esses dois tipos de comando é que a calculadora HP-97 pode resolver matrizes 3×3 e 4×4 , e a ordem de introdução dos dados (por coluna) é diferente daquela normalmente usada (por linha) em outras calculadoras de maior porte (como a HP-9810). Não fosse este fato, poderíamos ter escrito o programa 1 apenas com um comando de saída de dados e, dependendo do sistema, eliminaríamos aqueles grupos de resultados que não nos interessassem.

A) Listagem do Programa 1.

[illegible]

B) Instruções Para Uso do Programa 1

(1) Introduzir o programa na calculadora

(2) Dado de Armazenamento: $F_0(X)_{\max}$ STO A

(3) Dados de Entrada e Comando:

$[X]_1$ pressionar tecla ENTER

$F_0(X)_1$ pressionar comando A

· · ·
· · ·
· · ·

$[X]_{\max}$ pressionar tecla ENTER

$F_0(X)_{\max}$ pressionar comando A

(4) Dados de Saída:

(i) Para sistemas constituídos de três ou quatro espécies, pressionar comando B. A calculadora imprime cinco grupos de resultados, com quatro dados cada, os quais correspondem aos seguintes termos do sistema de equações da folha 47, todos até a linha IV:

1º grupo $\Longrightarrow$ coeficientes da coluna I

2º grupo $\Longrightarrow$ coeficientes da coluna II

3º grupo $\Longrightarrow$ coeficientes da coluna III

4º grupo $\Longrightarrow$ coeficientes da coluna IV

5º grupo $\Longrightarrow$ coeficientes da coluna VII

OBSERVAÇÃO: Para os sistemas constituídos de três espécies, deve-se desprezar o quarto grupo de resultados e o último dado de cada um dos quatro grupos restantes (1º, 2º, 3º e 5º)

- (ii) Para sistemas constituídos de cinco ou seis espécies, pressionar o comando C. A calculadora fornece seis grupos de resultados, com sete dados cada, os quais correspondem, respectivamente, aos valores dos coeficientes das linhas I a VI, do sistema de equações da folha 47.

OBSERVAÇÃO: Para os sistemas constituídos de cinco espécies, deve-se desprezar o último grupo de resultados e o penúltimo dado de cada um dos cinco primeiros grupos de resultados.

2. Programa Para Resolução do Sistema de Equações Para Quatro Espécies, Por Cálculo Matricial

Este programa, dividido em duas partes, calcula os valores dos parâmetros (constantes β_i) das equações apresentadas na folha 47, para sistemas constituídos de quatro espécies.

A) Listagem do Programa 2¹⁵⁴

1ª PARTE: Montagem da Matriz 4 x 4 (cartão MA1-07A1).

001	*LBLA	046	2	091	GSBa	136	GT00	181	STOC
002	5	047	RCL6	092	P+S	137	RCL5	182	RCLD
003	STOI	048	GSBa	093	2	138	RCL6	183	RCLC
004	1	049	3	094	RCLB	139	ST05	184	GSBE
005	STOB	050	RCL7	095	X=Y?	140	X+Y	185	RCLB
006	STOC	051	GSBa	096	GT00	141	ST06	186	RCLC
007	*LBL9	052	4	097	1	142	RCL9	187	GSBE
008	RCLB	053	RCL8	098	0	143	RCLA	188	X+Y
009	RCLC	054	GSBa	099	X	144	ST09	189	STOI
010	1	055	1	100	GSBb	145	X+Y	190	X+Y
011	0	056	RCLB	101	2	146	ST0A	191	RCLD
012	÷	057	X=Y?	102	GSBc	147	.	192	RCLC
013	+	058	GT00	103	3	148	4	193	4
014	R/S	059	GSBb	104	GSBc	149	P+S	194	X
015	FO?	060	1	105	4	150	GSBb	195	+
016	PRTX	061	GSBc	106	GSBc	151	P+S	196	STOI
017	STOI	062	2	107	*LBLO	152	*LBLO	197	R↓
018	ISZI	063	GSBc	108	P+S	153	RCL5	198	STOI
019	4	064	3	109	RCL0	154	CHS	199	RTN
020	RCLB	065	GSBc	110	CHS	155	ST÷6	200	*LBLE
021	X+Y?	066	4	111	ST÷1	156	RCL9	201	4
022	GT00	067	GSBc	112	ST÷2	157	RCL6	202	X
023	RCLC	068	*LBLO	113	RCL1	158	X	203	+
024	X=Y?	069	RCL5	114	RCL4	159	RCLA	204	STOI
025	GT0B	070	CHS	115	X	160	+	205	CLX
026	1	071	ST÷6	116	ST+5	161	ST0A	206	RCLi
027	STOB	072	ST÷7	117	RCL2	162	P+S	207	RTN
028	+	073	ST÷8	118	RCL4	163	RTN	208	*LBLa
029	STOC	074	9	119	X	164	*LBLa	209	RCLi
030	GT09	075	STOI	120	ST+6	165	ABS	210	STOB
031	*LBLO	076	GSBd	121	RCL1	166	RCLC	211	ISZI
032	1	077	GSBd	122	RCL8	167	X>Y?	212	RCL6
033	+	078	GSBd	123	X	168	RTN	213	GSBe
034	STOB	079	2	124	ST+9	119	R↓	214	RCL7
035	GT09	080	STOB	125	RCL2	170	STOC	215	GSBe
036	*LBLB	081	STOD	126	RCL8	171	R↓	216	RCL8
037	0	082	P+S	127	X	172	STOB	217	GSBe
038	ST00	083	RCL0	128	RCLA	173	RTN	218	RTN
039	1	084	ABS	129	+	174	*LBLa	219	*LBLe
040	STOB	085	STOC	130	ST0A	175	ST+0	220	RCLB
041	STOD	086	3	131	RCL5	176	RCLC	221	X
042	STOE	087	RCL1	132	ABS	177	CHS	222	ST+i
043	RCL5	088	GSBa	133	RCL6	178	STOE	223	ISZI
044	ABS	089	4	134	ABS	179	RTN	224	RTN
045	STOC	090	RCL2	135	X<Y?	180	*LBLe		

OBSERVAÇÃO: NÃO DESLIGAR A CALCULADORA

(4) Introduzir o programa "solução da matriz 4 x 4 (2ª parte do programa 2, cartão MA1-07A2)

(5) Pressionar Comando E

(6) Informar à calculadora o número de algarismos significativos desejado para os valores das constantes (por exemplo, para três algarismos significativos: DSP 2 SCI)

(7) Dados de Entrada e Comando:

y_1 pressionar tecla ENTER

y_2 pressionar tecla ENTER

y_3 pressionar tecla ENTER

y_4 pressionar comando A

(8) Dados de Saída: k_1

k_2

k_3

k_4

III.7 - APLICAÇÃO DA SISTEMÁTICA DE CÁLCULO ENVOLVENDO O PRINCÍPIO DOS MÍNIMOS QUADRADOS A UM SISTEMA MODELO HIPOTÉTICO

Com o objetivo de testar seu procedimento de cálculo, MILCKEN efetuou uma série de testes em sistemas experimentais (reais) e em um sistema modelo hipotético¹⁵⁵, ao qual também aplicamos a sistemática de cálculo proposta no presente trabalho.

O sistema modelo adotado possui quatro espécies complexas, com as seguintes constantes globais de formação:

$$\begin{array}{ll} \beta_1 = 35,00 \text{ M}^{-1} & \beta_3 = 450,0 \text{ M}^{-3} \\ \beta_2 = 350,0 \text{ M}^{-2} & \beta_4 = 2000 \text{ M}^{-4} \end{array}$$

A partir dessas constantes, foram calculados valores de $F_0(X)$, $F_0(X)_{\text{calc.}}$, e os de $\Delta E_{x,s}^{0'}$, $\Delta E_{\text{calc.}}^{0'}$, para diversas concentrações do complexante imaginário, supondo-se que foram efetuadas medidas potenciométricas com sensibilidade até décimos de milivolts, utilizando-se um eletrodo do tipo M^{2+}/M (Tabela III.1).

Para que este sistema se aproximasse de um sistema real e considerando-se que medidas cuidadosas de potencial tenham sido efetuadas, afetaram-se os valores de $\Delta E_{\text{calc.}}^{0'}$ de erros que variaram de -0,2 mV a 0,2 mV; erros esses distribuídos aleatoriamente em toda a série de potenciais.

TABELA III.1 - Dados Calculados para o sistema Modelo Hipotético e Simulados por
Atribuição de Erro de -0,2 mV a 0,2 mV, sobre as Medidas Potenciométricas¹⁵⁵.

[X] (M)	$F_0(X)_{calc.}$	$\bar{n}_{calc.}$	$-\Delta E^0_{calc.} (V)$	$-\Delta E^0_{exp.} (V)$	$"F_0(X)_{exp.}"$	$F_1(X)^*$
2,000	37071	3,8216	0,1352	0,1351	$3,68 \times 10^4$	18400
1,750	22303	3,7873	0,1286	0,1288	$2,26 \times 10^4$	12914
1,500	12485	3,7393	0,1212	0,1212	$1,25 \times 10^4$	8333
1,250	6353,0	3,6682	0,1125	0,1123	$6,25 \times 10^3$	4999
1,000	2836,0	3,5561	0,1021	0,1022	$2,86 \times 10^3$	2859
0,8500	1604,0	3,4543	0,0948	0,0947	$1,59 \times 10^3$	1869
0,7500	1046,8	3,3634	0,0893	0,0895	$1,06 \times 10^3$	1412
0,6500	652,22	3,2463	0,0832	0,0832	652	1002
0,5000	287,25	2,9983	0,0727	0,0725	283	564,0
0,4100	161,71	2,7896	0,0653	0,0654	163	359,1
0,3750	126,62	2,6927	0,0622	0,0621	126	333,3
0,3100	77,361	2,4847	0,0559	0,0561	78,5	250,0
0,2500	46,469	2,2562	0,0493	0,0493	46,5	182,0
0,2000	28,800	2,0347	0,0432	0,0430	28,4	137,0
0,1700	20,946	1,8855	0,0391	0,0391	21,0	117,7
0,1500	16,656	1,7775	0,0361	0,0361	16,6	104,0
0,1300	13,025	1,6607	0,0330	0,0332	13,3	109,2
0,1200	11,432	1,5982	0,0313	0,0313	11,4	86,67
0,09370	7,8768	1,4159	0,0265	0,0264	7,82	72,79
0,07500	5,8469	1,2631	0,0227	0,0228	5,89	65,20
0,06560	4,9662	1,1755	0,0206	0,0205	4,95	60,21
0,05620	4,1723	1,0779	0,0184	0,0185	4,23	57,47
0,04695	3,4710	0,9694	0,0160	0,0160	3,47	52,61
0,03750	2,8324	0,8417	0,0134	0,0132	2,79	47,73
0,03280	2,5427	0,7700	0,0120	0,0120	2,55	47,26
0,02810	2,2728	0,6923	0,0105	0,0105	2,26	44,84
0,02500	2,1016	0,6361	0,0095	0,0097	2,13	45,20
0,02000	1,8439	0,5380	0,0079	0,0078	1,84	42,00

(*) calculado com $F_0(X)_{exp.}$ (valor simulado) e entregue a quatro colaboradores para análise gráfica do sistema.

Com os valores de $\Delta E_{\text{calc.}}^{0'}$ afetados de erros, " $\Delta E_{\text{exp.}}^{0'}$ ", foram calculados os de $F_0(X)$ que simulariam aqueles experimentais, " $F_0(X)_{\text{exp.}}$ ", os quais foram utilizados tanto no cálculo das constantes pelo procedimento das equações simultâneas niveladas, como no cálculo de $F_1(X)$, para que se efetuasse o tratamento gráfico pelo método de LEDEN¹⁰³.

Como a análise gráfica do sistema seria efetuada para efeito de comparação de resultados, MILCKEN solicitou a quatro pessoas, com experiência no campo, para que, isoladamente, efetuassem tal análise, para evitar o fator pessoal durante as extrapolações gráficas, já que os valores reais das constantes eram por ele conhecidos.

Os valores dessas constantes foram também por nós calculados, por mínimos quadrados, conforme o procedimento descrito nas Partes III.5 e III.6.

Com o conjunto de constantes obtido em cada tratamento, calculamos os valores de $\Delta E_{x,s}^{0'}$ e os desvios entre estes e os de " $\Delta E_{\text{exp.}}^{0'}$ ", contidos na tabela III.1.

A tabela III.2 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos com os diversos tratamentos de dados. Como parâmetro de comparação utilizamos o desvio padrão da média dos desvios mencionados no parágrafo anterior.

Cabe então justificar a escolha desse parâmetro e, para isso, utilizaremos o mesmo modelo adotado em textos de estatística, quando do estudo de análise por regressão.

TABELA III.2 - Comparação Entre os Valores das Constantes de Formação do Sistema Modelo Hipotético, Obtidos Por Diversos Tratamentos dos Dados Experimentais da Tabela III.1.

β_1	β_2	β_3	β_4	s(mV)	OBSERVAÇÕES
35,00	350,0	450,0	2000	0,13	Sistema original hipotético
37,0	280,0	1050	1100	1,29	Tratamento Gráfico efetuado por diferentes pessoas, sem conhecimento do verdadeiro resultado, ou dos resultados obtidos pelos outros ¹⁵⁵
35,0	360,0	405,0	2038	0,13	
34,0	394,0	320,0	2079	0,18	
36,5	315,0	600,0	1860	0,27	
34,94	354,9	425,4	2018	0,13	Tratamento Matricial, pelo Método de MILCKEN ¹⁵⁵
34,98	352,0	444,3	2002	0,13	Tratamento Matricial, por Mínimos Quadrados (presente trabalho)

Consideremos o ajustamento de uma reta ao seguinte conjunto de pontos experimentais de X_i - Y_i ao qual desejamos ajustar uma reta: 2,00-3,0; 4,50-8,0; 7,00-7,0.

Com esses dados várias retas podem ser ajustadas (Figura III.2). O problema se resume, então, na escolha do critério que será adotado para se optar por um dos ajustamentos, como sendo o melhor.

O desvio é definido como a distância vertical dos valores observados de Y , $Y_i, \text{exp.}$, a uma linha ajustada, ou seja, $(Y_i, \text{exp.} - Y_i, \text{calc.})$, onde $Y_i, \text{calc.}$ é o valor ajustado de Y , ou a ordenada da linha (Figura III.1).

Consideremos que o desvio seja positivo quando $Y_i, \text{exp.}$ está acima da linha ajustada (Figura III.2).

Como tentativa de encontrar um critério de escolha de uma das retas da Figura III.2, imaginemos que a melhor reta seja a que minimize a média dos desvios (m),

$$m = \frac{\Sigma(Y_i, \text{exp.} - Y_i, \text{calc.})}{N}, \quad (\text{III.35})$$

onde N é o número de pontos experimentais.

Observamos que as retas (a) e (b), na Figura III.2, ajustam-se igualmente bem aos valores de $Y_i, \text{exp.}$ Em ambos os casos, os desvios positivos compensam perfeitamente os negativos ($m = 0$), embora, mesmo intuitivamente, possamos dizer que - entre as duas - a "melhor" reta seria a (a). Concluimos, assim, que este não é um bom critério de opção.

FIGURA III.1 - Representação gráfica do desvio entre $Y_{i,exp}$ e $Y_{i,calc.}$.

FIGURA III.2 - Possibilidades de ajustamento de pontos a uma reta.

Vimos que neste caso o principal problema foi a consideração dos sinais (houve compensação dos desvios). Então, como possível solução para esse problema, consideremos o critério de que a melhor reta será a que minimiza a média dos valores absolutos dos desvios,

$$|m| = \frac{\sum (Y_{j,\text{exp.}} - Y_{j,\text{calc.}})}{N} \quad (\text{III.36})$$

Neste caso, não haverá compensação dos desvios. Este seria um bom critério para escolhermos a reta III.2.a ($|m|_a = 1,3$), pois o valor da média para o ajustamento III.2.b é superior ($|m|_b = 3,3$).

No entanto, também este critério apresenta uma desvantagem. Através dele concluímos que o ajustamento III.2.c ($|m|_c = 1,0$) seria melhor que o III.2.a ($|m|_a = 1,3$). Contudo, este ajustamento III.2.c talvez não fosse realmente o melhor, já que não representa todos os pontos experimentais obtidos. O ajustamento III.2.a pode ser preferível porque considera todos esses pontos.

Finalmente, vejamos o que ocorrerá se adotarmos o critério de que a melhor reta ajustada deverá minimizar a média do somatório dos quadrados dos desvios,

$$s^2 = \frac{\sum (Y_{j,\text{exp.}} - Y_{j,\text{calc.}})^2}{N} \quad (\text{III.37})$$

Este critério também resolve o problema dos sinais dos desvios (pois estes são elevados ao quadrado), e

por ele concluimos que o melhor ajustamento seria o da reta III.2.a ($s_a^2 = 2,0$; $s_b^2 = 12,6$; $s_c^2 = 3,0$).

A magnitude do parâmetro de avaliação do erro fica, no entanto, exacerbada, por se elevar os desvios ao quadrado.

Corrige-se esta distorção extraíndo a raiz quadrada, ou seja, calcula-se o desvio padrão:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (Y_{j,\text{exp.}} - Y_{j,\text{calc.}})^2}{N - 1}} \quad (\text{III.38})$$

Este é, portanto, o melhor parâmetro a ser utilizado para efeito de comparação entre os valores obtidos para as constantes através dos vários tratamentos dos dados "experimentais" do sistema modelo hipotético.

Voltando à análise dos resultados apresentados na Tabela III.2, verificamos que apenas um dos colaboradores que analisaram o sistema pelo método gráfico obteve bons resultados. Em um dos casos o valor do desvio padrão foi de 1,29 mV, evidenciando, assim, a grande influência do fator pessoal neste tipo de tratamento.

Os resultados obtidos tanto pelo procedimento de MILCKEN quanto por mínimos quadrados são satisfatórios. Ambos, bem como um dos resultados obtidos pelo método gráfico, forneceram o mesmo valor para o desvio padrão, que aquele obtido com as constantes verdadeiras. A diferença maior entre esses resultados - em favor do procedimento por míni-

mos quadrados - é no erro sobre o valor de β_3 .

A terceira espécie complexa (MX_3) possui uma baixa estabilidade em relação às demais, principalmente em relação à quarta espécie ($K_1 = 35$, $K_2 = 10$, $K_3 \approx 1,3$ e $K_4 = 4,4$). Não existe, em toda a faixa de concentração de ligante, nenhuma região de predominância daquela espécie (Figura III.3). Desse modo, é de se esperar que - por qualquer método de tratamento de dados - se obtenha um erro maior em β_3 que nas outras constantes.

Com efeito, o valor de β_3 obtido por mínimos quadrados apresentou um erro de 1% em relação ao valor real, superior aos das demais constantes mas, no entanto, bastante inferior aos obtidos pelos dois outros métodos, que foram de 5% e 10%, respectivamente, para os procedimentos de MILCKEN e gráfico.

FIGURA III.3 - Diagrama de distribuição das espécies existentes no sistema modelo hipotético.
 $\beta_1 = 34,98 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 352,0 \text{ M}^{-2}$, $\beta_3 = 444,3 \text{ M}^{-3}$ e $\beta_4 = 2002 \text{ M}^{-4}$.

III.8 - APLICAÇÃO DA SISTEMÁTICA DE CÁLCULO ENVOLVENDO O PRINCÍPIO DOS MÍNIMOS QUADRADOS AO SISTEMA Sn(II)/F^-

Este sistema foi estudado por HALL e SLATER¹⁵⁶, por medidas potenciométricas, em força iônica 0,85 M, usando eletrodo de estanho (amalgama) e eletrodo seletivo ao fluoreto. Estes autores encontraram três complexos, SnF^+ , SnF_2 e SnF_3^- , cujas constantes globais de formação (Tabela III.3) foram calculadas - utilizando um computador IBM 1620 - através de análise de regressão, por ajustamento dos pontos experimentais (não ponderados) a uma curva cúbica, usando o princípio dos mínimos quadrados.

BOND e TAYLOR¹⁵⁷, ao estudarem este mesmo sistema, polarograficamente, encontraram valores bastante diferentes, daqueles obtidos por HALL e SLATER, para as constantes de formação destas mesmas espécies. Em vista disso BOND¹⁵⁸ reanalisou os dados obtidos por HALL e SLATER, pelo método clássico de LEDEN¹⁰³, e pelo procedimento computacional de MARQUARDT¹⁵⁹, sem atribuição de pesos aos dados (encontrando um valor negativo para β_1) e ponderando os dados experimentais. No último caso os resultados mostraram uma boa concordância com aqueles obtidos graficamente (Tabela III.3), mas bastante diferentes dos obtidos por HALL e SLATER.

MILCKEN¹⁶⁰ aplicou aos dados experimentais de HALL e SLATER o processo de cálculo por agrupamento de equações simultâneas niveladas, obtendo valores (Tabela III.3) tam

TABELA III.3 - Valores das Constantes de Formação do Sistema Sn(II)/F^- , a Partir dos Dados Experimentais Obtidos por HALL e STALER¹⁵⁶, cujo Tratamento foi efetuado por diversos processos.

β_1	β_2	β_3	OBSERVAÇÕES
$1,80 \times 10^6$	$5,79 \times 10^8$	$1,77 \times 10^8$	Obtidos por HALL e SLATER ¹⁵⁶ , por ajustamento dos pontos experimentais (sem ponderação) a uma curva cúbica, usando o princípio dos mínimos quadrados
$3,0 \times 10^4$	$1,5 \times 10^8$	$2,0 \times 10^{10}$	Obtidos por BOND ¹⁵⁸ , pelo método gráfico de LEDEN ¹⁰³
$3,96 \times 10^4$	$1,51 \times 10^8$	$1,89 \times 10^{10}$	Obtidos por BOND ¹⁵⁸ , pelo método de MARQUARDT ¹⁵⁹ , com ponderação de dados experimentais
$4,62 \times 10^4$	$8,90 \times 10^8$	$2,64 \times 10^{10}$	Obtidos por MILCKEN ¹⁶⁰ , pelo método de Agrupamento das Equações Simultâneas Niveladas
$3,76 \times 10^4$	$9,84 \times 10^8$	$2,40 \times 10^{10}$	Obtidos por Mínimos Quadrados, presente trabalho

bem comparáveis aos obtidos por BOND com o processo gráfico.

Ao sistema $\text{Sn(II)}/\text{F}^-$ e medidas de HALL e SLATER também aplicamos a sistemática de cálculo por mínimos quadrados desenvolvida no presente trabalho (Partes III.5 e III.6), para efeito de comparação, tendo em vista estes dados já terem sido analisados por quatro tratamentos diferentes. Devemos considerar, no entanto, que este não é um sistema muito favorável à aplicação de tal procedimento* pois, como as concentrações de fluoreto de equilíbrio foram obtidas experimentalmente (eletrodo seletivo), existem erros experimentais nos valores das concentrações de ligante livre, aparentemente superiores aos de $\Delta E^0_{\text{exp.}}$.

Uma alternativa para minimizar esses erros nas concentrações de fluoreto de equilíbrio, seria a normalização da curva C_{F^-} vs. $[\text{F}^-]$, ou $\log C_{\text{F}^-}$ vs. $[\text{F}^-]$, Figura III.4, onde podemos observar que, realmente, alguns pontos necessitariam de tal ajustamento. Em todo caso, como em nenhum dos quatro tratamentos anteriores esta normalização foi considerada, também nós não a consideramos.

A Tabela III.4 apresenta, além dos dados experimentais obtidos por HALL e SLATER, os desvios sobre os va

(*) As equações utilizadas para elaboração do programa que utiliza o princípio dos mínimos quadrados (Capítulo III.5), levam em conta apenas os erros experimentais sobre os valores da variável dependente, no caso $F_0(X)$ ou ΔE^0 , considerando inexistentes ou insignificantes os da variável independente

TABELA III.4 - Dados Experimentais Obtidos por HALL e SLATER¹⁵⁶ e desvios entre os valores de $\Delta E_{\text{calc.}}^{0'}$, Obtidos por Diversos Tratamentos, e os de $\Delta E_{\text{exp.}}^{0'}$ (*).

[F ⁻] (M)	$-\Delta E_{\text{exp.}}^{0'}$ (mV)	desvios de cada medida (mV)				presente trabalho
		Hall-Slater	Bond-gráfico	Bond-Marquardt	Milcken	
$1,05 \times 10^{-5}$	9,2	33,7	-4,1	-2,9	-2,3	-3,3
$7,40 \times 10^{-5}$	17,3	45,9	0,7	2,8	3,2	1,5
$1,65 \times 10^{-4}$	28,4	45,4	1,3	3,2	2,6	1,1
$2,90 \times 10^{-4}$	40,0	41,6	0,2	1,7	0,0	-1,0
$4,50 \times 10^{-4}$	52,3	35,5	-2,9	-1,8	-4,2	-4,9
$9,50 \times 10^{-4}$	62,7	36,4	4,2	4,8	1,5	1,3
$1,50 \times 10^{-3}$	76,1	30,5	2,4	2,8	-0,5	-0,5
$2,30 \times 10^{-3}$	83,3	25,8	1,7	1,9	-0,9	-0,9
$3,80 \times 10^{-3}$	99,6	24,1	4,8	4,7	2,9	2,7
$4,90 \times 10^{-3}$	112,2	16,7	-0,2	-0,3	-1,6	-1,9
$7,20 \times 10^{-3}$	122,7	14,4	1,2	1,0	0,7	0,2
$8,80 \times 10^{-3}$	131,9	9,6	-1,5	-1,8	-1,7	-2,2
$1,07 \times 10^{-2}$	138,3	7,6	-1,5	-1,9	-1,2	-1,8
$1,3 \times 10^{-2}$	144,0	6,4	-0,7	-1,1	-0,0	-0,7
$1,6 \times 10^{-2}$	149,5	5,8	0,8	0,4	1,9	1,2
desvio padrão (mV)		14,4	2,4	2,6	2,1	2,0

(*) Os valores de $\Delta E_{\text{calc.}}^{0'}$ obtidos em cada tratamento foram omitidos já que podem ser encontrados subtraindo-se o desvio de $\Delta E_{\text{exp.}}^{0'}$.

lores de ΔE^0 , encontrados em cada tratamento, bem como os desvios padrão, podendo-se observar que os resultados obtidos com o método proposto no presente trabalho são comparáveis aos obtidos com os três tratamentos anteriores.

P A R T E I V

Estudo Potenciométrico do Sistema Iodo/Iodeto, em Meio Homogêneo.

IV.1 - GENERALIDADES

A idéia inicial para execução deste trabalho adveio do fato de o sistema tiocianato/tiocianogênio apresentar mais de uma espécie complexa, com coordenação de pelo menos dois íons tiocianato para uma molécula de tiocianogênio⁷. Para o sistema iodo/iodeto, apenas a formação do íon I_3^- é normalmente considerada nos textos de Química Inorgânica e Química Analítica.

O exame da literatura, no entanto, demonstrou que a formação apenas do íon triiodeto não está assim tão bem estabelecida. Existem algumas dúvidas em relação à formação de uma outra espécie mononuclear, provavelmente I_4^{2-} (PARTE II.2)¹¹.

O trabalho acima mencionado se refere aos experimentos de RAMETTE e SANDFORD, Jr.¹¹, nos quais os autores, objetivando estudar a termodinâmica de formação do triiodeto, efetuaram um estudo acurado de solubilidade, em várias temperaturas e em força iônica muito baixa, tanto para

evitar desvios causados pela possível formação de outras espécies com maior conteúdo de iodo, como também para que pudessem considerar iguais os coeficientes de atividade dos íons iodeto e triiodeto.

Para este fim, os autores obtiveram soluções saturadas de iodo, pela passagem de água através de uma coluna que continha iodo ressublimado finamente pulverizado. Esta solução saturada era recebida em um recipiente contendo solução de iodeto de potássio 0,1 M, e as absorbâncias das soluções resultantes eram medidas, em um dos comprimentos de onda de absorção máxima do íon triiodeto, 353 nm.

Os autores verificaram, neste comprimento de onda de 353 nm, a existência de uma relação linear entre as absortividades molares do íon triiodeto e a concentração de iodeto, numa faixa de concentração de iodeto até 1 M. Em 287 nm - onde existe o outro máximo de absorção do íon triiodeto - a absortividade decresce com o aumento da concentração de iodeto. O fato foi atribuído à possível formação do íon I_4^{2-} . Nenhuma experiência ou comentário posteriores foram feitos com respeito à formação desta espécie, pois os autores - estando interessados em estudar apenas a espécie I_3^- - efetuaram suas medidas em 353 nm, comprimento de onda onde não havia interferência daquela outra espécie formada.

RAMETTE e SANDFORD, Jr. mencionam, ainda, que CHIA⁵⁵ e FRENCH e EFFENBERGER⁵⁶ já haviam conjeturado sobre a probabilidade de formação dessa espécie, I_4^{2-} , tendo, os últimos, concluído inclusive pela formação de outras espê-

cies, além de tri- e tetra-iodeto. Infelizmente, não nos foi possível consultar os trabalhos originais que devem trazer as evidências para as conclusões obtidas por estes autores.

Em decorrência deste dado adicional, somado à constatação das espécies existentes no sistema tiocianato/tiocianogênio, efetuamos um estudo não somente para averiguar a existência dessa espécie, I_4^{2-} , ou outras espécies mononucleares, mas também objetivando determinar, em caso de seu aparecimento, os valores de suas constantes globais de formação.

IV.2 - MEDIDAS PRELIMINARES

O estudo foi iniciado através de medidas de potencial em soluções contendo iodo em concentração constante e iodeto de potássio em concentrações variáveis. A força iônica do meio foi ajustada com solução de nitrato de potássio, e o pH mantido na região ácida com solução-tampão ácido acético/acetato de sódio, para evitar hidrólise do iodo^{161,162}.

No entanto, a dispersão observada nos resultados era bastante acentuada. Verificamos posteriormente que, com o passar do tempo, os potenciais medidos - para uma mesma solução - aumentavam ligeiramente. Para as concentrações mais baixas de iodeto, quando as concentrações de nitrato eram mais elevadas, este efeito era mais acentuado.

Se estivesse havendo perda de iodo, apesar de as soluções estarem contidas em recipientes herméticos, a variação no potencial deveria ter sido no sentido da diminuição e não do aumento do potencial medido. Desse modo, deveria estar ocorrendo alguma reação que produzisse iodo, possivelmente oxidação do iodeto pelos íons nitrato do eletrólito de suporte.

Para verificação da ação oxidante do nitrato sobre o iodeto, preparamos soluções de iodeto de potássio, em algumas das concentrações utilizadas para a experiência anterior, ajustando igualmente a força iônica do meio com solução de nitrato de potássio. Estas soluções foram deaeradas, pela passagem de nitrogênio, e conservadas em recipientes herméticos, ao abrigo da luz. Observamos que, num espaço de tempo relativamente pequeno (minutos), as soluções tornavam-se amareladas, indicando a formação de iodo, e que o tempo necessário para essa formação era tanto menor quanto maior a concentração de nitrato. Esta experiência evidenciou, portanto, a interferência do íon nitrato nas medidas efetuadas.

Em vista disso, houve a necessidade de mudança de eletrólito de suporte, optando-se por perclorato de sódio e, em consequência dessa escolha, a mudança de iodeto de potássio para iodeto de sódio, já que o perclorato de potássio é um sal pouco solúvel em soluções aquosas.

O estudo envolveu, então, medidas de potencial em soluções contendo: iodeto de sódio, numa faixa de concentração de 1,7 mM a 0,75 M; iodo, numa concentração analí-

tica constante igual a 0,5 mM; solução-tampão ácido acético/acetato de sódio (0,1 M/0,01 M), para manter ácido o meio e assim evitar hidrólise do iodo, e perclorato de sódio, para ajustar a força iônica das soluções para 1,0 M.

A sistemática geral de trabalho adotada foi, em linhas gerais, a seguinte:

1. Medida de potencial em cada solução com as características acima mencionadas, utilizando eletrodo de platina combinado com eletrodo de prata/cloreto de prata.

2. Cálculo dos potenciais condicionais do sistema em meio complexante, $E_x^{0'}$.

3. Determinação do valor do potencial condicional do sistema em meio não complexante, $E_s^{0'}$.

4. Análise gráfica do sistema, para verificação do número de espécies presentes.

5. Cálculo dos valores das constantes de formação dos complexos evidenciados.

6. Refinamento dos valores das constantes obtidas, através de cálculo iterativo.

A reversibilidade e consequente obediência à Equação de Nernst, do sistema iodo/iodeto, já foi verificada anteriormente^{163,164}. Mesmo assim, ainda quando das experiências utilizando iodeto de potássio, confirmamos esta constatação, acompanhando o potencial de uma célula contendo

40 ml de solução de iodeto de potássio 2,0 M (tamponada com solução de ácido acético/acetato de sódio, 0,1/0,01 M), na qual o iodo era gerado coulometricamente.

Uma corrente de 10,00 mA era aplicada durante um certo tempo (com a solução sob agitação constante) e o potencial medido. A corrente era aplicada por mais um período de tempo, e novamente o potencial era medido, e assim sucessivamente, até um tempo total de 5120 s. Os dados obtidos estão contidos na Tabela IV.1.

- Cálculo da Concentração de Iodo Gerada, C_{I_2}

O equivalente eletroquímico, que é a massa (em gramas) transformada por um Coulomb, é dada pela expressão:

$$\text{Eq. Eletroq.} = \frac{M}{Z \times F} \quad (\text{IV.1})$$

onde $\underline{M}$ é o peso molecular do iodo, $\underline{Z}$ é o número de elétrons envolvidos na reação de eletrodo e $\underline{F}$ é o Faraday (96485 coulombs.mol⁻¹)¹⁶⁵.

A massa transformada por $\underline{Q}$ coulombs é:

$$m = \text{Eq. Eletroq.} \times i \times t$$

onde $\underline{i}$ é a corrente aplicada (em Ampêres) e $\underline{t}$ o tempo (em segundos).

TABELA IV.1 - Valores de potencial, $E_{\text{exp.}}$, concentração total de iodo, C_{I_2} , e $\log C_{I_2}$, obtidos a 25°C por aplicação de corrente constante de 10,00 mA, em solução de KI 2,0 M, tamponada com solução de HAc 0,1 M/NaAc 0,01 M, com intervalos de tempo logarítmicos.

t(s)	$E_{\text{exp.}}$ (V)	$C_{I_2} \times 10^5$ (M)	- $\log C_{I_2}$
0	-	-	-
5	0,1559	0,6478	5,189
10	0,1651	1,296	4,888
20	0,1742	2,591	4,587
40	0,1831	5,182	4,286
80	0,1921	10,36	3,985
160	0,2011	20,73	3,683
320	0,2102	41,46	3,382
640	0,2191	82,91	3,081
1280	0,2281	165,8	2,780
2560	0,2372	331,7	2,479
5120	0,2461	663,3	2,178

Assim,

$$m = \frac{M \times i \times \overset{\vee}{t}}{Z \times F} \quad (\text{IV.2})$$

O número de mols, $\underline{n}$, é dado pela relação

$$n = \frac{m}{M}, \quad (\text{IV.3})$$

e a concentração de iodo gerada é:

$$C_{I_2} = \frac{n}{V} \quad \text{ou} \quad C_{I_2} = \frac{m \times 1000}{M \times v} \quad (\text{IV.4})$$

onde $\underline{V}$ e $\underline{v}$ são, respectivamente, o volume da solução expressos em litros e em mililitros. Assim,

$$m = \frac{C_{I_2} \times M \times v}{1000} \quad (\text{IV.5})$$

Substituindo-se esta expressão em (IV.2), tem-se:

$$C_{I_2} = \frac{1000 \times i}{Z \times F \times v} \times t$$

Nas nossas experiências $i = 0,01000 \text{ A}$, $Z = 2$ e $v = 40,00 \text{ ml}$, de modo que a concentração de iodo gerada pode ser calculada pela expressão

$$C_{I_2} = 1,2955 \times 10^{-6} \times t \quad (\text{IV.6})$$

As concentrações de iodo calculadas encontram-se na Tabela IV.1.

- Verificação da Equação de Nernst

O íon iodeto é oxidado a iodo de acordo com a equação simplificada

Se o sistema segue a Equação de Nernst, temos, a 25°C - temperatura em que foram efetuados os experimentos - que:

$$E_{\text{exp.}} = E^{0'} + \frac{0,05916}{2} \log \frac{C_{\text{I}_2}}{C_{\text{I}^-}^2} \quad (\text{IV.7})$$

$$\therefore E_{\text{exp.}} = E^{0'} - 0,05916 \log C_{\text{I}^-} + 0,02958 \log C_{\text{I}_2} \quad (\text{IV.8})$$

Desde que as concentrações de iodo geradas são muito baixas (Tabela IV.1), a concentração de iodeto praticamente não varia, de modo que o segundo termo da direita da equação acima pode, com boa aproximação, ser incorporado à constante $E^{0'}$ e teremos então que

$$E_{\text{exp.}} = E^{0''} + 0,02958 \log C_{\text{I}_2} \quad (\text{IV.9})$$

Verificamos que a relação entre $E_{\text{exp.}}$ e $\log C_{\text{I}_2}$ é linear (Figura IV.1) e que o coeficiente angular da reta, obtida por ajustamento dos pontos experimentais pelo método dos mínimos quadrados, foi igual a 0,02993 V, muito próximo, portanto, do valor teórico (0,02958 V), apresentando um

FIGURA IV.1 - Relação entre $E_{\text{exp.}}$ e $\log C_{I_2}$ para o sistema I_2/I^- onde o iodo foi obtido coulometricamente. $i=10,00$ mA e $C_{KI}=2,0$ M.

desvio de apenas 0,35 mV, nessa tangente.

Desse modo, ficou constatado que o sistema realmente obedece a Equação de Nernst.

IV.3 - DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL CONDICIONAL DO SISTEMA EM MEIO NÃO COMPLEXANTE ($E_S^{0'}$)

Como o sistema I_2/I^- segue a Equação de Nernst, os potenciais medidos são expressos pela equação:

$$E_{\text{exp.}} = E_S^{0'} + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2} \quad (\text{IV.10})$$

O valor do potencial condicional do sistema em meio não complexante, $E_S^{0'}$, sofre - devido à complexação - deslocamento para valores mais negativos. Temos, então, potenciais condicionais do sistema em meio complexante, $E_X^{0'}$, variáveis com a concentração de iodeto, expressos pela equação:

$$E_{\text{exp.}} = E_X^{0'} + \frac{0,05916}{2} \log \frac{C_{I_2}}{[I^-]^2} \quad (\text{IV.11})$$

Entretanto, também devido à complexação, não dispomos das concentrações de iodeto de equilíbrio, de modo que, inicialmente, podemos calcular, através dos potenciais medidos, apenas valores aproximados, $E_X^{0''}$, dos potenciais con-

dicionais do sistema em meio complexante:

$$E_{\text{exp.}} = E_x^{0''} + \frac{0,05916}{2} \log \frac{C_{I_2}}{C_{I^-}^2} \quad (\text{IV.12})$$

Tendo em vista a grande dispersão dos potenciais medidos (Figura IV.2), utilizamos, em todos os cálculos de que trata esta parte, valores normalizados, $E_{\text{norm.}}$; normalização essa feita graficamente.

Os valores de $E_x^{0''}$ calculados (Tabela IV.2) são colocados em gráfico, contra as concentrações analíticas de iodeto, C_{I^-} , para extrapolação do valor de $E_s^{0'}$ (Figura IV.3).

Podemos observar, nesta Figura IV.3, uma curva descendente acentuada, mas no entanto, o início desta curva, ou seja, os cinco primeiros pontos experimentais, apresentam uma relação praticamente linear. Desse modo, em primeira aproximação, o valor $E_s^{0'}$ foi obtido por regressão linear desses cinco primeiros pontos experimentais ($E_x^{0''}$ vs. C_{I^-}), chegando-se aos seguintes resultados: $E_s^{0'} = 0,4159 \text{ V}$ e $r^2 = 0,9963$.

$\frac{1}{E}$

FIGURA IV.2 - Variação do potencial medido, $E_{exp.}$, em função de C_{I^-} , para o sistema iodo/iodeto, em meio homogêneo.

TABELA IV.2 - Valores Experimentais e Normalizados, em primeira aproximação, relativos ao sistema Iodo/Iodeto. $C_{I_2} = 0,5 \text{ mM}$ e $I = 1,0 \text{ M}$.

$E_{\text{exp.}}(\text{V})$	$C_I \cdot 10^3 \text{ (M)}$	$E_{\text{norm.}} \text{ (V)}$	$E_x^{0''} \text{ (V)}$	$F_0(X)$	$F_1(X)$
0,4780	1,695	0,4780	0,4117	1,385	226,9
0,4668	2,442	0,4668	0,4099	1,595	243,8
0,4567	3,281	0,4567	0,4074	1,940	286,4
0,4471	4,315	0,4471	0,4048	2,367	316,8
0,4395	5,340	0,4395	0,4027	2,792	335,6
0,4256	7,881	0,4253	0,3985	3,872	364,4
0,4148	10,41	0,4150	0,3953	4,955	380,1
0,3998	15,43	0,4003	0,3908	7,072	393,5
0,3895	20,45	0,3895	0,3872	9,338	407,8
0,3709	35,47	0,3685	0,3804	15,92	420,5
0,3550	50,48	0,3550	0,3759	22,47	425,3
0,3399	75,49	0,3395	0,3708	33,58	431,6
0,3285	100,5	0,3285	0,3671	44,61	434,0
0,3066	175,5	0,3068	0,3597	79,17	445,4
0,2929	250,5	0,2929	0,3550	114,7	453,8
0,2766	375,5	0,2769	0,3494	177,3	469,6
0,2657	500,5	0,2655	0,3454	242,5	482,5
0,2566	625,5	0,2565	0,3421	312,8	498,5
0,2490	750,5	0,2491	0,3394	386,6	513,7

6 $\frac{1}{C}$

FIGURA IV.3 - Obtenção do valor de E''_S em primeira aproximação, através da extrapolação da curva E''_X vs. C_{I^-} para $C_{I^-} = 0$. Valor encontrado por regressão linear

IV.4 - CÁLCULO DE $F_0(X)$

A variação do potencial, $\Delta E_{x,s}^{0'}$, do sistema em meio não complexante, $E_s^{0'}$, para valores mais negativos em meio complexante, $E_x^{0'}$, está diretamente relacionada ao grau de complexação, $F_0(X)$, como será demonstrado a seguir.

Combinando-se as equações (IV.10) e (IV.11), tem-se:

$$E_x^{0'} - E_s^{0'} = \Delta E_{x,s}^{0'} = \frac{0,05916}{2} \log \frac{[I_2]}{C_{I_2}} \quad (IV.13)$$

Como a função $F_0(X)$ é expressa pela relação

$$F_0(X) = \frac{C_{I_2}}{[I_2]} \quad (IV.14)$$

temos:

$$-\Delta E_{x,s}^{0'} = \frac{0,05916}{2} \log \frac{C_{I_2}}{[I_2]} = \frac{0,05916}{2} \log F_0(X) \quad (IV.15.a)$$

Assim,

$$F_0(X) = \text{antilog} \frac{-2\Delta E_{x,s}^{0'}}{0,05916} \quad (IV.15.b)$$

Os valores de $F_0(X)$ calculados através dessa expressão, Tabela IV.2, são aproximados - tendo em vista que também aproximados são os valores $E_s^{0'}$ e $E_x^{0'}$, este último sendo, na verdade, $E_x^{0''}$.

IV.5 - CÁLCULO DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO

Uma vez obtidos os valores de $F_0(X)$, analisamos o sistema, pelo método de LEDEN, através do gráfico da função subsidiária $F_1(X)$ vs. $[I^-]$, onde

$$F_1(X) = \frac{F_0(X) - 1}{[I^-]} = \beta_1 + \beta_2[I^-] + \dots + \beta_n[I^-]^{n-1} \quad (IV.16)$$

Também neste caso, inicialmente calculamos valores aproximados de $F_1(X)$, utilizando na equação (IV.16) as concentrações analíticas de iodeto, em lugar das concentrações de equilíbrio.

O gráfico $F_1(X)$ vs. C_{I^-} (Figura IV.4), evidenciou a formação de duas espécies, I_3^- e I_4^{2-} . A existência da espécie I_4^{2-} ficou claramente evidenciada pois, se existisse somente I_3^- , a reta obtida teria sido paralela ao eixo das abcissas.

O ajustamento desta reta, pelo princípio dos mínimos quadrados, utilizando os oito últimos pontos experimentais, forneceu os seguintes resultados para β_1 , β_2 (valores aproximados) e coeficiente de determinação, r^2 : $\beta_1 = 423 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 121 \text{ M}^{-2}$ e $r^2 = 0,9991$.

FIGURA IV.4 - Obtenção dos valores de β_1 e β_2 , em primeira aproximação. Valores encontrados por regressão linear: $\beta_1=423 \cdot M^{-1}$ e $\beta_2=121 \cdot M^{-2}$.

IV.6 - REFINAMENTO DOS VALORES DAS CONSTANTES OBTIDAS

Como mencionamos anteriormente, todos os valores, $E_X^{0'}$, $E_S^{0'}$, $F_0(X)$, $F_1(X)$ e, conseqüentemente, β_1 e β_2 , são aproximados, tendo em vista a impossibilidade de se medir as concentrações de iodo e iodeto de equilíbrio.

De posse dos valores das constantes, efetuamos correções sucessivas das concentrações de iodeto, para encontrarmos as concentrações de equilíbrio, com o auxílio de um programa elaborado para a calculadora HP-97 (Apêndice 1). Este programa utiliza a combinação das equações (IV.17) e (IV.18).

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [I^-] + 2\beta_2 [I^-]^2}{1 + \beta_1 [I^-] + \beta_2 [I^-]^2} \quad (IV.17)$$

$$[I^-] = C_{I^-} - \bar{n} C_{I_2} \quad (IV.18)$$

As concentrações de iodo de equilíbrio, $[I_2]$, são obtidas, após o cálculo das concentrações de iodeto de equilíbrio, através da expressão:

$$[I_2] = \frac{C_{I_2}}{F_0(X)} = \frac{C_{I_2}}{1 + \beta_1 [I^-] + \beta_2 [I^-]^2} \quad (IV.19)$$

De posse desta melhor aproximação das concentra

ções de iodo e iodeto de equilíbrio, recalculamos os valores de $E_S^{0'}$ e $E_X^{0'}$, utilizando, respectivamente, as equações (IV.10) e (IV.11) e voltamos ao cálculo de $F_0(X)$ e $F_1(X)$, através das equações (IV.15.b) e (IV.16), respectivamente, para nova determinação das constantes. Repetimos este procedimento até convergência dos valores de β_1 e β_2 .

A Figura IV.5 representa o diagrama de blocos de procedimento aqui adotado.

O valor médio encontrado para o potencial $E_S^{0'}$ foi de 0,4153 V ($\pm 0,8$ mV). $\swarrow 0,02$ $\circlearrowleft 0,10$

Os resultados finalmente obtidos são apresentados na Figura IV.6, contruída com os valores de $F_1(X)$ e $[I^-]$ contidos na Tabela IV.3.

Os valores das constantes, para as espécies I_3^- e I_4^{2-} , obtidos por ajustamento da reta $F_1(X)$ vs. $[I^-]$ foram, respectivamente, $\beta_1 = 409 \text{ M}^{-1}$ e $\beta_2 = 109 \text{ M}^{-2}$, com um coeficiente de determinação, r^2 , igual a 0,9998.

Observa-se que os valores de $F_1(X)$, para concentrações de iodeto muito baixas ($< 100 \text{ mM}$), apresentam uma grande dispersão, a qual pode ser atribuída a erros nos valores dos potenciais que - mesmo de pequena monta - podem afetar acentuadamente os valores de $F_1(X)$, quando as concentrações de ligante, $[I^-]$, são próximas de zero. Em virtude disso, apenas os pontos experimentais obtidos em concentração de iodeto superior a 100 mM foram utilizados para o cálculo das constantes.

FIGURA IV.5 - Fluxograma de Tratamento dos Dados Experimentais Obtidos em Meio Homogêneo

TABELA IV.3 - Valores obtidos após vários ciclos de aproximações sucessivas, relativos ao sistema Iodo/Iodeto. $C_{I_2} = 0.5 \text{ mM}$, $\beta_1 = 409 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 109 \text{ M}^{-2}$ e $E_S^0 = 0.4153 \text{ V}$.

$C_I \cdot 10^3 \text{ (M)}$	$E_{\text{norm.}} \text{ (V)}$	$[I^-] \cdot 10^3 \text{ (M)}$	$[I_2] \cdot 10^6 \text{ (M)}$	$E_X^0 \text{ (V)}$	$E_S^0 \text{ (V)}$	$F_0(X)$	$F_1(X)$
1.695	0.4780	1.504	309.5	0.4095	0.4156	1.571	380.9
2.442	0.4668	2.205	262.8	0.4073	0.4155	1.864	391.0
3.281	0.4567	3.005	224.2	0.4051	0.4154	2.204	400.6
4.315	0.4471	4.004	189.4	0.4029	0.4154	2.619	404.4
5.340	0.4395	5.004	164.0	0.4010	0.4154	3.030	405.6
7.881	0.4253	7.503	122.7	0.3972	0.4153	4.073	409.5
10.41	0.4150	10.00	98.00	0.3943	0.4153	5.108	410.7
15.43	0.4003	15.00	69.83	0.3900	0.4153	7.133	408.9
20.45	0.3895	20.00	54.20	0.3866	0.4152	9.302	415.1
35.47	0.3685	35.00	32.37	0.3800	0.4152	15.57	416.4
50.48	0.3550	50.00	23.02	0.3757	0.4152	21.83	416.7
75.49	0.3395	74.99	15.49	0.3706	0.4152	32.42	419.0
100.5	0.3285	99.99	11.63	0.3670	0.4153	42.94	419.4
175.5	0.3068	175.0	6.586	0.3597	0.4153	75.91	428.1
250.5	0.2929	250.0	4.543	0.3549	0.4153	109.8	435.2
375.5	0.2769	375.0	2.946	0.3493	0.4153	169.5	449.4
500.5	0.2655	500.0	2.148	0.3453	0.4154	231.6	461.3
625.5	0.2565	624.9	1.671	0.3421	0.4153	298.5	476.1
750.5	0.2491	749.9	1.355	0.3394	0.4153	368.9	490.6
<div> <div>desvio padrão</div> <div>média</div> </div>							<div>0.4153</div> <div>0.0001</div>

FIGURA IV.6 - Obtenção de β_1 e β_2 após vários ciclos de aproximações sucessivas. Valores obtidos por regressão linear: $\beta_1 = 409 \text{ M}^{-1}$ e $\beta_2 = 109 \text{ M}^{-2}$.

Este conjunto de dados passou por mais um processo de refinamento que leva em conta a contribuição de outras espécies complexas, além do I_3^- e I_4^{2-} , e utiliza os valores de $E_{exp.}$ no lugar de $E_{norm.}$. Este refinamento, que levou às constantes finais, será apresentado na PARTE VI, após a determinação das constantes das demais espécies do sistema.

O valor normalmente aceito para a constante da espécie I_3^- é considerado mais alto, da ordem de $700 M^{-1}$. A constante encontrada no presente trabalho é mais baixa, quer se exclua ou não a presença de I_4^{2-} . Há razões para isso, as quais serão discutidas na próxima parte da tese, referente ao estudo de solubilidade de iodo em soluções de iodeto.

P A R T E V

Estudo dos Equilíbrios Heterogêneos no Sistema Iodo/Iodeto.

V.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Após evidenciadas as espécies mononucleares I_3^- e I_4^{2-} e determinadas suas constantes de formação, procuramos observar a existência de espécies polinucleares, ou seja com mais de uma molécula de iodo coordenada, considerando esta molécula como núcleo central de coordenação.

A formação de poliiodetos, com mais de uma molécula de iodo coordenada, tem sido observada por alguns pesquisadores - não apenas em meio orgânico^{17-21,44,49,66,67}, mas também em soluções aquosas^{9-11,23-26,35-39} - sempre que as concentrações de iodeto e iodo ou apenas de iodo são elevadas.

Examinamos, inicialmente, a viabilidade de estudar o sistema em meio homogêneo, mas as equações encontradas seriam de difícil tratamento matemático, tendo em vista o desconhecimento das concentrações de equilíbrio tanto de iodo quanto de iodeto, tornando pouco prático o estudo nesse meio.

Resolvemos então trabalhar em meio heterogêneo, saturando de iodo soluções de iodeto, em concentrações

variáveis. Desse modo, a concentração de iodo no equilíbrio heterogêneo é constante e igual à sua solubilidade em água, desde que não haja variação no coeficiente de atividade da molécula de iodo, o que é uma suposição bem fundamentada, por ser uma espécie neutra.

Além do mais, sendo o iodo a fase sólida, no equilíbrio heterogêneo

o potencial químico das duas reações torna-se igual. Havendo consumo de $I_{2(aq.)}$ para formar outras espécies, ocorre uma dissolução da fase sólida até restabelecer-se a situação de equilíbrio, na qual $[I_2]_{aq.} = \text{constante} = k_0$.

Deste modo a constante k_0 se mantém desde a condição de saturação de iodo na ausência de iodeto, até as condições de saturação em elevadas concentrações analíticas de iodeto.

Efetuamos ainda medidas potenciométricas da razão $[I_2]/[I^-]^2$, o que possibilitou um fácil acesso aos valores de $[I^-]$, já que a concentração de iodo de equilíbrio é um valor conhecido.

A combinação da medida da solubilidade do iodo na ausência de iodeto com as medidas de potencial nas soluções contendo iodeto foi, portanto, o ponto chave para a solução do sistema.

O estudo abrangeu as seguintes etapas:

1. Determinação da solubilidade de iodo na ausência de íons iodeto.

2. Determinação da solubilidade do iodo em soluções de iodeto de sódio de concentrações variáveis (0,016 a 0,936 M), acidificadas com tampão ácido acético/acetato de sódio (0,1/0,01 M), mantida a força iônica em 1,0 M com solução de perclorato de sódio.

3. Medidas potenciométricas com eletrodo de platina combinado, nessas soluções saturadas, para permitir o cálculo das concentrações de iodeto de equilíbrio.

4. Tratamento dos dados para obtenção dos valores das constantes das espécies evidenciadas.

V.2 - DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO IODO EM ÁGUA E EM SOLUÇÕES DE IODETO. MEDIDAS DE POTENCIAL

Durante as determinações da solubilidade do iodo em soluções de iodeto, além de iodeto, utilizamos tampão ácido acético/acetato para manutenção do meio ácido, e perclorato de sódio para manter a força iônica. Desse modo, realizamos a determinação da solubilidade do iodo na ausência dos íons iodeto não apenas em água, mas também na presença de cada um dos reagentes acima mencionados, com o objetivo de verificar alguma interferência dos mesmos.

Os resultados obtidos, por titulação com tiossulfato, estão reunidos na Tabela V.1, onde podemos ob-

servar a inexistência de qualquer interferência dos reagentes utilizados na solubilidade do iodo em água. As diferenças observadas estão dentro do erro experimental. Em vista disso, consideramos como valor da solubilidade de iodo, na ausência de iodeto, a média entre os resultados obtidos nos quatro meios ($1,080 \times 10^{-3}$ M).

TABELA V.1 - Solubilidade do iodo em alguns meios, na ausência de iodeto.

MEIO	SOLUBILIDADE (M)
H ₂ O	$1,083 \times 10^{-3}$
H ₃ CCOOH (0,1 M)	$1,073 \times 10^{-3}$
H ₃ CCOOH (0,1 M) / H ₃ C-COONa (0,01 M)	$1,088 \times 10^{-3}$
NaClO ₄ (1,0 M)	$1,077 \times 10^{-3}$
Média	$1,080 \times 10^{-3}$

Após determinarmos a solubilidade do iodo na ausência de íons iodeto, efetuamos uma série de medidas dessa solubilidade em sua presença, bem como medidas de potencial nessas soluções saturadas.

Os resultados obtidos estão contidos na Tabela V.2.

TABELA V.2 - Dados obtidos por medidas de solubilidade de iodo e de potencial em soluções de iodeto. $I = 1.0 \text{ M}$ e $[I_2] = k_0 = 1.08 \text{ mM}$.

$C_I \times 10^3 \text{ (M)}$	$E \text{ (V)}$	$[I^-] \times 10^3 \text{ (M)}$	$C_{I_2, \text{exp.}} \times 10^3 \text{ (M)}$	$C_{I_2, \text{mono}} \times 10^3 \text{ (M)}^*$
16,00	0,4455	10,14	7,785	5,570
32,00	0,4281	19,95	15,66	9,941
48,00	0,4181	29,45	23,76	14,19
64,00	0,4111	38,67	32,40	18,34
80,00	0,4057	47,71	40,50	22,42
104,0	0,3993	61,21	53,55	28,56
120,0	0,3959	69,87	63,00	32,52
136,0	0,3930	78,22	72,00	36,35
160,0	0,3894	89,99	83,25	41,78
184,0	0,3861	102,3	97,20	47,51
200,0	0,3842	110,2	107,4	51,17
224,0	0,3817	121,4	121,5	56,45
240,0	0,3803	128,2	129,6	59,66
264,0	0,3782	139,2	144,7	64,83
288,0	0,3762	150,4	158,8	70,19
312,0	0,3744	161,3	175,0	75,41
336,0	0,3730	170,4	185,4	79,75
360,0	0,3715	180,6	202,8	84,70
384,0	0,3701	190,7	218,4	89,61
408,0	0,3668	200,6	231,9	94,44
456,0	0,3665	219,4	264,2	103,7
512,0	0,3641	240,9	300,6	114,3
568,0	0,3621	260,4	334,9	124,1
624,0	0,3602	280,4	372,3	134,2
680,0	0,3585	299,6	409,8	144,0
744,0	0,3568	320,1	451,4	154,5
808,0	0,3552	340,6	494,0	165,2
872,0	0,3537	361,1	539,1	175,9
936,0	0,3523	381,3	585,9	186,6

(*) Valores calculados admitindo apenas a formação de I_3^- ($\beta_1 = 409$) e I_4^{2-} ($\beta_2 = 109$)

V.3 - CÁLCULOS DOS VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DE IODETO DE EQUILÍBRIO

Através dos valores dos potenciais medidos em cada solução saturada, podemos calcular as concentrações de iodeto de equilíbrio através da Equação de Nernst (Eq. IV.10), que após rearranjo torna-se

$$[I^-] = \left(\frac{[I_2]}{\text{antilog} \frac{E - E_s^0}{0,02958}} \right)^{1/2} \quad (V.1)$$

Para o cálculo desses valores, foi necessário recorrermos ao valor do potencial condicional do sistema em meio não complexante, igual a 0,4153 V, já determinado anteriormente (PARTE IV).

Como o valor da concentração de iodo livre é constante e igual a k_0 ($1,080 \times 10^{-3}$ M), tornou-se simples calcular as concentrações de iodeto de equilíbrio, cujos valores são apresentados na Tabela V.2.

V.4 - TRATAMENTO DOS DADOS OBTIDOS

Como as constantes de formação das espécies mononucleares I_3^- e I_4^{2-} já haviam sido determinadas, potencio-metricamente, em meio homogêneo (PARTE IV), inicialmente calculamos os valores das concentrações analíticas de iodo que deveriam ter sido obtidas, caso apenas essas espécies existissem em equilíbrio, através da expressão:

$$C_{I_2, \text{mono}} = [I_2] + [I_3^-] + [I_4^{2-}] \quad (V.2.a)$$

ou

$$C_{I_2, \text{mono}} = [I_2] + \beta_1 [I_2] [I^-] + \beta_2 [I_2] [I^-]^2 \quad (V.2.b)$$

A comparação entre os resultados obtidos experimentalmente, ($C_{I_2, \text{exp.}}$), e os calculados com a Equação V.2.b (Tabela V.2) é apresentada na Figura V.1, onde podemos observar que os primeiros são sistematicamente mais elevados que os últimos, evidenciando, desse modo, a existência de outros poliodetos, além dos mononucleares.

Podemos observar também que os gráficos $C_{I_2, \text{exp.}}$ vs. $[I^-]$ e C_{I^-} vs. $[I^-]$ (Figura V.1 e V.2) são curvas acentuadas, o que indica não apenas poliodetos com coordenação de mais de uma molécula de iodo, mas com coordenação de mais de um íon iodeto, pois, se não existisse esse último tipo de composto, as relações $C_{I_2, \text{exp.}}$ vs. $[I^-]$ e C_{I^-} vs. $[I^-]$ seriam praticamente lineares, já que a contribuição da espê-

FIGURA V.1 - Solubilidade do iodo em soluções de iodeto $[I_2]=k_0=1,08 \text{ mM}$, $I=1,0 \text{ M}$.
 (a) curva teórica obtida considerando apenas a formação das espécies I_3^- e I_4^{2-} . $\beta_1=409 \text{ M}^{-1}$ e $\beta_2=109 \text{ M}^{-2}$.
 (b) curva experimental

FIGURA V.2 - Verificação da relação entre C_{I^-} e $[I^-]$. Medidas de $[I^-]$ efetuadas em meio heterogêneo.

cie I_4^{2-} , que possui dois íons iodeto coordenados, é muito pequena ($\beta_2 = 109 \text{ M}^{-2}$).

Imaginamos, a princípio, a formação - além de I_3^- e I_4^{2-} - de dois outros poliiodetos, o íon pentaiodeto, I_5^- , e o íon hexaiodeto, I_6^{2-} , ambos já anteriormente evidenciados em meio aquoso^{10,11,23,24}.

Para tratamento dos dados obtidos, utilizamos três diferentes processos, sendo que em dois deles as constantes foram determinadas por dois métodos de cálculo - agrupamento de equações simultâneas e mínimos quadrados (PARTE III) - conforme será apresentado nos três itens seguintes (V.4.1 a V.4.3).

1. Tratamento da Curva C_{I_2} vs. $[I^-]$

Conforme mencionado acima, consideramos a formação das espécies I_3^- , I_4^{2-} , I_5^- e I_6^{2-} . Assim, as concentrações totais de iodo obtidas na titulação com tiosulfato são descritas pela equação*

(*) Passaremos, a partir de agora, a representar as constantes de formação das espécies I_3^- e I_4^{2-} por $\beta_{1,1}$ e $\beta_{1,2}$, respectivamente, tendo em vista a existência de espécies polinucleares, ou seja, com mais de uma molécula de iodo coordenada.

$$C_{I_2, \text{exp.}} = [I_2] + [I_3^-] + [I_4^{2-}] + 2[I_5^-] + 2[I_6^{2-}] \quad (\text{V.3.a})$$

ou

$$C_{I_2, \text{exp.}} = [I_2] + \beta_{1,1}[I_2][I^-] + \beta_{1,2}[I_2][I^-]^2 + \\ + 2\beta_{2,1}[I_2]^2[I^-] + 2\beta_{2,2}[I_2]^2[I^-]^2 \quad (\text{V.3.b})$$

Como os valores de $[I^-]$, $[I_2]$, $\beta_{1,1}$ e $\beta_{1,2}$ são conhecidos, podemos subtrair da equação V.3.b os três primeiros termos do lado direito, o que significa subtrair desta equação os valores de $C_{I_2, \text{mono}}$, calculados com a equação V.2.b, quando obtemos:

$$C'_{I_2} = C_{I_2, \text{exp.}} - C_{I_2, \text{mono}} = 2\beta_{2,1}[I_2]^2[I^-] + 2\beta_{2,2}[I_2]^2[I^-]^2 \quad (\text{V.4})$$

Considerando

$$K_{S,1} = 2\beta_{2,1}[I_2]^2 = 2\beta_{2,1} k_0^2 \quad (\text{V.5})$$

$$K_{S,2} = 2\beta_{2,2}[I_2]^2 = 2\beta_{2,2} k_0^2 \quad (\text{V.6})$$

temos:

$$C'_{I_2} = K_{S,1}[I^-] + K_{S,2}[I^-]^2 \quad (\text{V.7})$$

Esta equação foi tratada pelos métodos do agrupamento de equações simultâneas e dos mínimos quadrados, ambos com pequenas modificações, por não se tratarem de dados de $F_0(X)$. O fator de nivelamento (fator peso) utilizado foi:

$$f_i = \frac{C_{I_2, \max.}}{C_{I_2, i}} \quad (V.8)$$

Desta maneira, os diferentes valores de solubilidade ficam ajustados para uma mesma magnitude, nivelando também a magnitude do erro experimental.

a) Tratamento por Agrupamento de Equações Simultâneas.

Quando multiplicamos cada equação simultânea V.7 pelo fator de nivelamento f_i (Eq. V.8), obtemos equações do tipo:

$$C_{I_2}^i \times f_i = K_{S,1} [I^-] f_i + K_{S,2} [I^-]^2 f_i \quad (V.9)$$

Reunimos, então, os dados $C_{I_2}^i$ vs. $[I^-]$ (Tab. V.3) em dois grupos com quatorze pontos cada (o primeiro grupo do primeiro ao décimo quarto pontos e o segundo grupo do décimo quinto ao vigésimo oitavo pontos), utilizando o programa contido no Apêndice 2, obtendo o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} 1,8248 \times 10^{-1} K_{S,1} + 2,0103 \times 10^{-1} K_{S,2} &= 9,3120 \times 10^{-2} \\ 2,1529 K_{S,1} + 6,1246 \times 10^{-1} K_{S,2} &= 1,8435 \end{aligned}$$

Resolvendo a matriz 2 x 2 pela regra de Cra-

TABELA V.3 - Valores das concentrações de iodo e de iodo correspondentes apenas às espécies polinucleares, para cada $[I^-] \cdot [I_2] = k_0 \cdot \beta_{1,1} = 409$ e $\beta_{1,2} = 109$. (Ver equações V.4 e V.14).

$[I^-] \times 10^3$ (M)	$C_{I_2} \times 10^3$ (M)	$C_I \times 10^3$ (M)
10,14	2,215	1,362
19,95	5,719	3,139
29,45	9,571	5,341
38,67	14,06	7,898
47,71	18,08	10,67
61,21	24,99	14,87
69,87	30,48	18,12
78,22	35,65	21,79
89,99	41,47	28,36
102,3	49,69	34,02
110,2	56,23	38,31
121,4	65,05	45,46
128,2	69,94	51,26
139,2	79,90	58,82
150,4	88,58	65,82
161,3	99,55	73,28
170,4	105,7	83,55
180,6	118,1	91,93
190,7	128,8	100,5
200,6	137,5	109,3
219,4	160,5	128,3
240,9	186,4	151,0
260,4	210,0	170,0
280,4	238,1	201,3
299,6	265,8	227,0
320,1	296,9	258,5
340,6	328,8	289,6
361,1	363,1	320,7
381,3	399,2	352,0

mer¹⁶⁶, obtemos os valores de $K_{S,1}$ e $K_{S,2}$

$$K_{S,1} = 2,9164 \times 10^{-1}$$

$$K_{S,2} = 1,9848$$

Substituindo $K_{S,1}$ e $K_{S,2}$ nas Equações V.5 e V.6, obtemos, finalmente, os valores de $\beta_{2,1}$ e $\beta_{2,2}$:

$$\beta_{2,1} = 1,25 \times 10^5$$

$$\beta_{2,2} = 8,51 \times 10^5$$

b) Tratamento por Mínimos Quadrados.

A função residual $\underline{S}$ correspondente à Equação V.8 é:

$$S = \sum (K_{S,1} [I^-] f_i + K_{S,2} [I^-]^2 f_i - C_{I_2} f_i)^2 \quad (V.10)$$

Derivando $\underline{S}$ em relação a $K_{S,1}$ e $K_{S,2}$, para encontrar os mínimos da função, obtivemos o sistema de equações V.11.

$$\sum C_{I_2} [I^-] f_i^2 = K_{S,1} \sum [I^-]^2 f_i^2 + K_{S,2} \sum [I^-]^3 f_i^2 \quad (V.11)$$

$$\sum C_{I_2} [I^-]^2 f_i^2 = K_{S,1} \sum [I^-]^3 f_i^2 + K_{S,2} \sum [I^-]^4 f_i^2$$

Introduzindo os dados experimentais com o auxílio do programa contido no Apêndice 3, chegamos aos resultados:

$$\begin{aligned} 2,7401 \times 10 K_{S,1} + 3,4682 K_{S,2} &= 1,4590 \times 10 \\ 3,4682 K_{S,1} + 6,8957 \times 10^{-1} K_{S,2} &= 2,3757 \end{aligned}$$

Após resolução pela regra de Cramer, resultaram os seguintes valores para $K_{S,1}$ e $K_{S,2}$

$$K_{S,1} = 2,6526 \times 10^{-1}$$

$$K_{S,2} = 2,1111$$

e, consequentemente,

$$\beta_{2,1} = 1,14 \times 10^5 \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_{2,2} = 9,05 \times 10^5 \text{ M}^{-3}$$

2. Tratamento da Curva C_{I^-} vs. $[I^-]$

Como C_{I^-} e $[I^-]$ são valores conhecidos e correspondem a uma equação do tipo:

$$\begin{aligned} C_{I^-} = [I^-] + \beta_{1,1}[I_2][I^-] + 2\beta_{1,2}[I_2][I^-]^2 + \beta_{2,1}[I_2]^2[I^-] + \\ + 2\beta_{2,2}[I_2]^2[I^-]^2 \end{aligned} \quad (V.12)$$

Podemos, também neste caso, calcular os valores das concentrações analíticas de iodeto correspondentes apenas à formação das espécies mononucleares I_3^- e I_4^{2-} .

$$C_{I^-, \text{mono}} = [I^-] + \beta_{1,1}[I_2][I^-] + 2\beta_{1,2}[I_2][I^-]^2 \quad (V.13)$$

Subtraindo estes dos valores de C_{I^-} obtemos equações do tipo

$$C_{I^-}^i = C_{I^-} - C_{I^-, \text{mono}} = \beta_{2,1}[I_2]^2[I^-] + 2\beta_{2,2}[I_2]^2[I^-]^2 \quad (V.14)$$

considerando

$$K_{S,3} = \beta_{2,1}[I_2]^2 = \beta_{2,1} k_0^2 \quad (V.15)$$

e

$$K_{S,4} = 2\beta_{2,2}[I_2]^2 = 2\beta_{2,2} k_0^2 \quad (V.16)$$

temos,

$$C_{I^-}^i = K_{S,3}[I^-] + K_{S,4}[I^-]^2 \quad (V.17)$$

Esta equação, após nivelamento com o fator peso

$$f_i = \frac{C_{I^-, \text{max.}}}{C_{I^-, i}} \quad (V.18)$$

torna-se

$$C_{I^-}^i \times f_i = K_{S,3}[I^-]f_i + K_{S,4}[I^-]^2f_i \quad (V.19)$$

Os dados correspondentes à Equação V.19 (Tab. V.3) foram também tratados pelos métodos do Agrupamento de Equações Simultâneas e dos Mínimos Quadrados.

a) Tratamento por Agrupamento de Equações Simultâneas.

O sistema de equações obtido com os dados C_I' e $[I^-]$, usando o programa contido no Apêndice 2 e o conjunto de pontos dividido em dois grupos (do mesmo modo que no item V.4.1.a), foi o seguinte:

$$2,1085 \times 10^{-1} K_{S,3} + 2,3110 \times 10^{-2} K_{S,4} = 7,4421 \times 10^{-2}$$

$$2,2353 K_{S,3} + 6,3121 \times 10^{-1} K_{S,4} = 1,6149$$

Após resolução dessa matriz 2×2 , pela regra de Cramer, obtivemos

$$K_{S,3} = 1,1856 \times 10^{-1}$$

$$K_{S,4} = 2,1386$$

e, por substituição desses valores nas Equações V.15 e V.16 ,

$$\beta_{2,1} = 1,02 \times 10^5 \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_{2,2} = 9,17 \times 10^5 \text{ M}^{-3}$$

b) Tratamento por Mínimos Quadrados

A função residual $\underline{S}$ para a Equação V.19 é dada pela expressão

$$S = \sum (K_{S,3} [I^-] f_i + K_{S,4} [I^-]^2 f_i - C_{I^-} \times f_i)^2 \quad (V.20)$$

Derivando $\underline{S}$ em relação a $K_{S,3}$ e $K_{S,4}$ obtemos o sistema de Equações V.21.

$$\begin{aligned} \sum C_{I^-} [I^-] f_i^2 &= K_{S,3} \sum [I^-]^2 f_i^2 + K_{S,4} \sum [I^-]^3 f_i^2 \\ \sum C_{I^-} [I^-]^2 f_i^2 &= K_{S,3} \sum [I^-]^3 f_i^2 + K_{S,4} \sum [I^-]^4 f_i^2 \end{aligned} \quad (V.21)$$

Introduzindo os dados através do programa contido no Apêndice 3 e resolvido pela regra de Cramer, chegamos aos seguintes resultados:

$$7,9863 K_{S,3} + 1,1168 K_{S,4} = 3,3227$$

$$1,1168 K_{S,3} + 2,3584 \times 10^{-1} K_{S,4} = 6,3544 \times 10^{-1}$$

$$K_{S,3} = 1,1625 \times 10^{-1}$$

$$K_{S,4} = 2,1439$$

Após substituição nas Equações V.15 e V.16, obtivemos constantes de formação das espécies I_5^- e I_6^{2-}

$$\beta_{2,1} = 9,97 \times 10^4 \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_{2,2} = 9,19 \times 10^5 \text{ M}^{-3}$$

3. Cálculo de $\beta_{2,1}$ e $\beta_{2,2}$ através da função $F_{0,0}(M,X)$

Considerando a formação de espécies mono e binucleares a função $F_0(X)$ (Eq. IV.14) pode ser ampliada para $F_{0,0}(M,X)$, cujos valores, calculados pela Equação V.22 utilizando $[I_2] = k_0$ e os dados de $C_{I_2, \text{exp.}}$ contidos na Tabela V.2, são apresentados na Tabela V.4.

$$F_{0,0}(M,X) = \frac{C_{I_2}}{[I_2]} \quad (\text{V.22})$$

A Equação V.22 pode também ser escrita em função das constantes de formação das espécies complexas. Assim,

$$F_{0,0}(M,X) = 1 + \beta_{1,1}[I^-] + \beta_{1,2}[I^-]^2 + 2\beta_{2,1}[I_2][I^-] + 2\beta_{2,2}[I_2][I^-]^2 \quad (\text{V.23})$$

Com os valores de $\beta_{1,1}$ e $\beta_{1,2}$ (409 e 109, respectivamente), podemos calcular $F_0(X)_{\text{mono}}$ - através da Equação V.24 - e subtraí-lo de $F_{0,0}(M,X)$, obtendo a Equação V.25, ou ainda a função ϕ (Eq. V.26):

TABELA V.4 - Valores das funções ϕ e $F_{1,1}(M,X)$, obtidas a partir de $F_{0,0}(M,X)$, utilizando, respectivamente, as Equações V.26 e V.40.

$[I^-] \times 10^3 \text{ (M)}$	$F_{0,0}(M,X)$	$\phi \times 10^4$	$F_{1,1}(M,X)$
10,14	7,208	9,551	611,6
19,95	14,50	12,47	676,6
29,45	22,00	14,11	713,2
38,67	30,00	15,77	750,0
47,71	37,50	16,42	765,0
51,21	49,58	17,68	794,0
69,87	58,33	18,88	820,1
78,22	66,67	19,71	839,9
89,99	77,08	19,93	845,7
102,3	90,00	20,99	869,8
110,2	99,44	22,05	893,2
121,4	112,5	23,13	918,2
128,2	120,0	23,55	928,0
139,2	134,0	24,78	955,8
150,4	147,0	25,41	970,6
161,3	162,0	26,62	998,0
170,4	171,7	26,74	1002
180,6	187,8	28,19	1034
190,7	202,2	29,11	1055
200,6	214,7	29,53	1065
219,4	244,6	31,51	1110
240,9	278,3	33,29	1151
260,4	310,1	34,85	1187
280,4	344,7	36,56	1226
299,6	379,4	38,18	1263
320,1	417,9	39,90	1303
340,6	457,4	41,52	1340
361,1	499,1	43,25	1379
381,3	542,5	45,02	1420

$$F_o(X)_{\text{mono}} = 1 + \beta_{1,1} [I^-] + \beta_{1,2} [I^-]^2 \quad (\text{V.24})$$

$$F_{0,0}(M,X) - F_o(X)_{\text{mono}} = 2 [I_2] [I^-] (\beta_{2,1} + \beta_{2,2} [I^-]) \quad (\text{V.25})$$

$$\phi = \frac{F_{0,0}(M,X) - F_o(X)_{\text{mono}}}{2 [I_2] [I^-]} = \beta_{2,1} + \beta_{2,2} [I^-] \quad (\text{V.26})$$

Esta função ϕ , quando colocada em gráfico vs. $[I^-]$ (Fig. V.3), fornece uma reta, cujo coeficiente linear é o valor de $\beta_{2,1}$ e o angular o valor de $\beta_{2,2}$.

Os valores de ϕ e $[I^-]$, juntamente com os de C_{I_2} , $F_{0,0}(M,X)$ e $F_o(X)_{\text{mono}}$, encontram-se reunidos na Tabela V.4.

A regressão linear dos 29 pontos ϕ vs. $[I^-]$ forneceu os seguintes resultados:

$$\beta_{2,1} = 1,17 \times 10^5 \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_{2,2} = 8,84 \times 10^5 \text{ M}^{-3}$$

$$r^2 = 0,9937$$

FIGURA V.3 - Extrapolação de $\beta_{2,1}$ e $\beta_{2,2}$: Valores obtidos por regressão linear: $\beta_{2,1} = 1,17 \times 10^5 \text{ M}^{-2}$ e $\beta_{2,2} = 8,84 \times 10^5 \text{ M}^{-3}$.

4. Comparação Entre os Resultados Obtidos com os Diversos Tratamentos dos Dados Experimentais.

A Tabela V.5 reúne os cinco valores obtidos para cada constante ($\beta_{2,1}$ e $\beta_{2,2}$).

TABELA V.5 - Valores das Constantes de Formação das Espécies I_5^- ($\beta_{2,1}$) e I_6^{2-} ($\beta_{2,2}$), Obtidos em Dados Contidos nas Tabelas V.3 e V.4, Cujos Tratamentos Foram Efetuados por Diversos Processos.

$\beta_{2,1}$	$\beta_{2,2}$	OBSERVAÇÕES
$1,25 \times 10^5$	$8,51 \times 10^5$	Calculados com os dados $C_{I_2}^+$ e $[I^-]$, por Agrupamento de Equações Simultâneas.
$1,14 \times 10^5$	$9,05 \times 10^5$	Calculados com os dados $C_{I_2}^+$ e $[I^-]$, por Mínimos Quadrados.
$1,02 \times 10^5$	$9,17 \times 10^5$	Calculados com os dados C_{I^-} e $[I^-]$, por Agrupamento de Equações Simultâneas.
$9,97 \times 10^4$	$9,19 \times 10^5$	Calculados com os dados C_{I^-} e $[I^-]$, por Mínimos Quadrados.
$1,17 \times 10^5$	$8,84 \times 10^5$	Calculados por tratamento da função $F_{0,0}(M,X)$.
$1,12 \times 10^5$	$8,95 \times 10^5$	Média
$1,06 \times 10^4$	$2,84 \times 10^4$	Desvio padrão, s.

Podemos observar uma boa concordância entre os resultados obtidos com os diversos tratamentos dos dados experimentais.

Desse modo, admitimos como valores finais para as constantes de formação das espécies I_5^- e I_6^{2-} a média entre os valores obtidos em cada tratamento:

$$\beta_{2,1} = 1,1 (\pm 0,1) \times 10^5 \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_{2,2} = 9,0 (\pm 0,3) \times 10^5 \text{ M}^{-3}$$

V.5 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A POSSIBILIDADE DE EXISTIREM EM EQUILÍBRIO APENAS AS ESPÉCIES I_3^- e I_6^{2-}

Com respeito às espécies presentes no sistema iodo/iodeto, em soluções aquosas, parece existir um consenso sobre a formação de poliiodetos "mais altos" que o I_3^- . No entanto, existem discordâncias quando se deseja identificar quais são esses poliiodetos.

BRAY e MacKAY^{23,24}, por exemplo, observaram que, em soluções de iodeto saturadas de iodo, a relação $[I^-]/[I_3^-]$ que - de acordo com a Lei de Ação das Massas - deveria ser constante, apresenta um decréscimo considerável a medida que se aumenta a concentração de iodeto. Esses autores cogitaram (apenas) sobre a possível formação do íon I_5^- .

Entretanto, os experimentos de DAVIES e GWYNNE¹⁰ demonstraram que seus resultados não seriam compatíveis

com a formação da espécie I_5^- . Seus dados experimentais seriam melhor representados considerando a formação da espécie I_6^{2-} .

Por outro lado, RAMETTE e SANDFORD, Jr.¹¹, em trabalho posterior, verificaram a existência de outro poliiodeto, além de I_3^- , mas que, no entanto, este não poderia ser o íon I_6^{2-} pois, ao analisarem os dados através de uma função estabelecida pelos autores, considerando a formação dessa espécie I_6^{2-} os resultados obtidos para a função deveria aumentar linearmente com a concentração de iodeto e, ao contrário, foi observada uma constância nos resultados; embora esses não correspondessem apenas à formação de I_3^- . Os autores concluíram, então, que os resultados seriam melhor explicados considerando a formação da espécie I_5^- .

Com os resultados obtidos no presente trabalho, podemos assegurar, de imediato, a existência da espécie I_6^{2-} pois, caso não houvesse a formação dessa espécie, as relações C_{I_2} vs. $[I^-]$ e C_{I^-} vs. $[I^-]$ seriam lineares, o que não ocorreu (Capítulo V.4).

Assim, com o objetivo de testar outro modelo passível de ajustar-se aos dados experimentais por nós obtidos, consideramos a possibilidade de formação das espécies I_3^- e I_6^{2-} , apenas.

Os dados experimentais de C_{I_2} , C_{I^-} e $[I^-]$ (Tabela V.2) foram, então, tratados pelos mesmos processos já utilizados anteriormente (Capítulo V.4).

1. Tratamento da Curva C_{I_2} vs. $[I^-]$

Neste caso, os dados experimentais de C_{I_2} são descritos pela equação:

$$C_{I_2} = [I_2] + \beta_{1,1} [I_2] [I^-] + 2\beta_{2,2} [I_2]^2 [I^-]^2 \quad (V.27.a)$$

ou

$$C_{I_2} = [I_2] + k_{S,1} [I^-] + k_{S,2} [I^-]^2 \quad (V.27.b)$$

onde:

$$k_{S,1} = \beta_{1,1} [I_2] = \beta_{1,1} k_0 \quad (V.28)$$

e

$$k_{S,2} = 2\beta_{2,2} [I_2]^2 = 2\beta_{2,2} k_0^2 \quad (V.29)$$

A Equação V.27.b foi então tratada pelos métodos do Agrupamento de Equações Simultâneas e dos Mínimos Quadrados, utilizando o mesmo fator de nivelamento anterior, descrito pela Equação V.8.

a) Tratamento por Agrupamento de Equações Simultâneas.

Ao multiplicarmos a Equação V.27.b pelo fator peso f_i (Eq. V.8), obtemos,

$$(C_{I_2} - [I_2])f_i = k_{S,1} [I^-]f_i + k_{S,2} [I^-]^2 f_i \quad (V.30)$$

Introduzindo os dados C_{I_2} e $[I^-]$ divididos em

dois grupos, obtemos o sistema de equações V.31

$$\begin{aligned} 8,4286 \, k_{S,1} + 5,9833 \times 10^{-1} \, k_{S,2} &= 7,3183 \\ 6,1344 \, k_{S,1} + 1,4341 \, k_{S,2} &= 7,5164 \end{aligned} \quad (V.31)$$

o qual, após resolução pela regra de Cramer, fornece os seguintes valores para $k_{S,1}$ e $k_{S,2}$:

$$k_{S,1} = 7,1252 \times 10^{-1}$$

$$k_{S,2} = 2,1931$$

Substituindo estes valores nas Equações V.28 e V.29, obtemos

$$\beta_{1,1} = 660 \, M^{-1}$$

$$\beta_{2,2} = 9,40 \times 10^5 \, M^{-3}$$

b) Tratamento por Mínimos Quadrados

A função residual $\underline{S}$ para a equação V.30 é:

$$S = \sum \left[k_{S,1} [I^-] f_i + k_{S,2} [I^-]^2 f_i - (C_{I_2} - [I_2]) f_i \right]^2 \quad (V.32)$$

Derivando $\underline{S}$ em relação a $k_{S,1}$ e $k_{S,2}$ obtemos

o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned}\Sigma(C_{I_2} - [I_2])[I^-]f_i^2 &= k_{S,1}\Sigma[I^-]^2f_i^2 + k_{S,2}\Sigma[I^-]^3f_i^2 \\ \Sigma(C_{I_2} - [I_2])[I^-]^2f_i^2 &= k_{S,1}[I^-]^3f_i^2 + k_{S,2}[I^-]^4f_i^2\end{aligned}\quad (V.33)$$

O sistema de equações encontrado com os dados experimentais é:

$$7,8394 \quad k_{S,1} + 9,6090 \times 10^{-1} k_{S,2} = 7,6869$$

$$9,6090 \times 10^{-1} k_{S,1} + 1,8249 \times 10^{-1} k_{S,2} = 1,0872$$

Este sistema de equações, após resolução pela regra de Cramer e substituição dos valores encontrados nas equações V.28 e V.29, fornece os resultados para as constantes de formação das espécies I_3^- e I_6^{2-}

$$k_{S,1} = 7,0590 \times 10^{-1}$$

$$k_{S,2} = 2,2407$$

$$\beta_{1,1} = 654 \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_{2,2} = 9,61 \times 10^5 \text{ M}^{-3}$$

2. Tratamento da Curva C_{I^-} vs. $[I^-]$

Os valores de C_{I^-} , considerando a formação de I_3^- e I_6^{2-} , são descritos pela equação:

$$C_{I^-} = [I^-] + \beta_{1,1}[I_2][I^-] + 2\beta_{2,2}[I_2]^2[I^-]^2 \quad (V.34)$$

Substituindo nesta equação as equações V.28 e V.29, temos:

$$C_{I^-} = [I^-] + k_{S,1}[I^-] + k_{S,2}[I^-]^2 \quad (V.35)$$

Multiplicando a equação V.35 pelo fator f_i , expresso pela equação V.18, resulta:

$$(C_{I^-} - [I^-])f_i = k_{S,1}[I^-]f_i + k_{S,2}[I^-]^2f_i \quad (V.36)$$

a qual foi tratada pelos métodos do Agrupamento de Equações Simultâneas e por Mínimos Quadrados.

a) Tratamento por Agrupamento de Equações Simultâneas.

Somando membro a membro os dados correspondentes à Equação V.36, os quais foram divididos em dois grupos de quatorze pontos cada, obtemos o sistema de equações abaixo:

$$7,0545 k_{S,1} + 5,1128 \times 10^{-1} k_{S,2} = 5,1535$$

$$6,0604 k_{S,1} + 1,4506 k_{S,2} = 6,1476$$

Resolvendo este sistema de equações obtemos os valores de $k_{S,1}$ e $k_{S,2}$:

$$k_{S,1} = 6,0725 \times 10^{-1}$$

$$k_{S,2} = 1,7010$$

os quais, após substituição nas equações V.28 e V.29, fornecem:

$$\beta_{1,1} = 562 \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_{2,2} = 7,29 \times 10^5 \text{ M}^{-3}$$

b) Tratamento por Mínimos Quadrados.

A função residual $\underline{S}$ correspondente à Equação V.36 é:

$$S = \sum \left[k_{S,1} [I^-] f_i + k_{S,2} [I^-]^2 f_i - (C_{I^-} - [I^-]) f_i \right]^2 \quad (\text{V.37})$$

O sistema de equações V.38 corresponde ao encontrado após derivação de $\underline{S}$ em relação a $k_{S,1}$ e $k_{S,2}$:

$$\begin{aligned}\Sigma(C_{I^-} - [I^-])[I^-]f_i^2 &= k_{S,1}\Sigma[I^-]^2f_i^2 + k_{S,2}\Sigma[I^-]^3f_i^2 \\ \Sigma(C_{I^-} - [I^-])[I^-]^2f_i^2 &= k_{S,1}\Sigma[I^-]^3f_i^2 + k_{S,2}\Sigma[I^-]^4f_i^2\end{aligned}\quad (V.38)$$

o qual, após resolução pela regra de Cramer, fornece

$$k_{S,1} = 5,5736 \times 10^{-1}$$

$$k_{S,2} = 2,3855$$

Os valores de $\beta_{1,1}$ e $\beta_{2,2}$ foram encontrados substituindo-se $k_{S,1}$ e $k_{S,2}$ nas equações V.28 e V.29.

$$\beta_{1,1} = 516 \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_{2,2} = 1,02 \times 10^6 \text{ M}^{-3}$$

3. Cálculo de $\beta_{1,1}$ e $\beta_{2,2}$ Através do Tratamento da Função $F_{0,0}(M,X)$

Os valores de $F_{0,0}(M,X)$, considerando a formação das espécies I_3^- e I_6^{2-} , correspondem àqueles anteriormente calculados com a Equação V.22 e contidos na Tabela V.4 (Ítem V.4.3).

No entanto, a equação correspondente a esses valores em função das constantes de formação dos complexos torna-se:

$$F_{0,0}(M,X) = 1 + \beta_{1,1}[I^-] + 2\beta_{2,2}[I_2][I^-]^2 \quad (V.39)$$

Podemos, então, calcular os valores da função subsidiária $F_{1,1}(M,X)$ (Tabela V.4), através da expressão:

$$F_{1,1}(M,X) = \frac{F_{0,0}(M,X) - 1}{[I^-]} = \beta_{1,1} + 2\beta_{2,2}[I_2][I^-] \quad (V.40)$$

O gráfico $F_{1,1}(M,X)$ vs. $[I^-]$ (Figura V.4) fornece uma reta, cujo coeficiente linear é o valor de $\beta_{1,1}$ e o coeficiente angular, $2\beta_{2,2}[I_2]$.

A regressão linear dos pontos $F_{1,1}(M,X)$ vs. $[I^-]$, forneceu os seguintes resultados:

$$\begin{aligned} \text{coeficiente linear} &= 682 \\ \text{coeficiente angular} &= 1,937 \times 10^3 \\ r^2 &= 0,99945 \end{aligned}$$

os quais correspondem aos valores de $\beta_{1,1}$ e $\beta_{2,2}$ relacionados abaixo:

$$\begin{aligned} \beta_{1,1} &= 682 \text{ M}^{-1} \\ \beta_{2,2} &= 8,97 \times 10^5 \text{ M}^{-3} \end{aligned}$$

FIGURA V.4 - Extrapolação de $\beta_{1,1}$ e $\beta_{2,2}$. Valores obtidos por regressão linear: $\beta_{1,1} = 682 \text{ M}^{-1}$ e $\beta_{2,2} = 8,97 \times 10^5 \text{ M}^{-3}$.

4. Comparação Entre os Resultados Obtidos

As constantes $\beta_{1,1}$ e $\beta_{2,2}$ correspondentes às espécies I_3^- e I_6^{2-} , obtidas em cada tratamento dos dados experimentais, estão reunidas na tabela V.6.

TABELA V.6 - Valores das Constante de Formação das Espécies I_3^- ($\beta_{1,1}$) e I_6^{2-} ($\beta_{2,2}$), Admitindo que Apenas Esses Complexos Coexistem em Solução.

$\beta_{1,1}$	$\beta_{2,2}$	OBSERVAÇÕES
660	$9,40 \times 10^5$	Calculados com os dados C_{I_2} e $[I^-]$, por Agrupamento de Equações Simultâneas.
654	$9,61 \times 10^5$	Calculados com os dados C_{I_2} e $[I^-]$, por Mínimos Quadrados.
562	$7,29 \times 10^5$	Calculados com os dados C_{I^-} e $[I^-]$, por Agrupamento de Equações Simultâneas.
516	$1,02 \times 10^6$	Calculados com os dados C_{I^-} e $[I^-]$, por Mínimos Quadrados.
682	$8,97 \times 10^5$	Calculados por tratamento da função $F_{0,0}(M,X)$.
615	$9,09 \times 10^5$	Média
72	$1,10 \times 10^5$	Desvio padrão (s)

Portanto, os valores médios das constantes foram:

$$\beta_{1,1} = 615 (\pm 72) \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_{2,2} = 9,1 (\pm 1,1) \times 10^5 \text{ M}^{-3}$$

V.6 - ESCOLHA DO MODELO MAIS APROPRIADO

Podemos observar, das análises dos resultados efetuados nos Capítulos V.4 e V.5, que, realmente, a escolha de um modelo que represente os dados experimentais obtidos é uma tarefa muito difícil. Ambos os modelos testados fornecem resultados matematica e quimicamente possíveis.

Observamos, inclusive, que o valor encontrado para a constante de formação da espécie I_3^- , quando consideramos apenas a formação desta e da espécie I_6^{2-} , $615 \pm 72 \text{ M}^{-1}$, aproxima-se mais dos valores constantes na literatura, da ordem de 700 M^{-1} , do que aquele por nós obtido durante os experimentos em meio homogêneo, 409 M^{-1} (PARTE IV).

No entanto, a compatibilidade dos resultados - entre os vários tipos de tratamento - encontrados quando admitimos a hipótese do primeiro modelo (I_3^- , I_4^{2-} , I_5^- e I_6^{2-}), é bastante superior à dos resultados encontrados quando da admissão do segundo modelo (I_3^- e I_6^{2-}). Para a primeira hipótese o desvio padrão encontrado para a constante $\beta_{2,1}$ foi igual a $1,1 \times 10^4$ e de $2,8 \times 10^4$ para a constante $\beta_{2,2}$, ou seja, da

ordem de 9% e 3%, respectivamente.

Por outro lado, os desvios encontrados quando se testa a segunda hipótese, foram de 72 para $\beta_{1,1}$ e de $1,1 \times 10^5$ para $\beta_{2,2}$; da ordem de 12% em ambos os casos.

Devemos notar que essa diferença torna-se ainda mais acentuada quando consideramos que é menos crítico encontrarem-se maiores desvios percentuais quando os valores das constantes são elevados ($\beta_{2,1} = 1,1 \times 10^5$) do que quando esses valores são mais baixos ($\beta_{1,1} = 615$) e, no presente caso, ocorreu exatamente o inverso. O desvio encontrado para $\beta_{2,1}$ (valor mais elevado) foi de 9% e para $\beta_{1,1}$ (valor mais baixo) de 12%, ou seja, o último foi superior ao primeiro. Isso, sem levar em conta o desvio encontrado para $\beta_{2,2}$, que para o primeiro modelo testado foi de 3%, valor bastante inferior ao encontrado para o segundo modelo (12%).

Assim, acreditamos que o primeiro modelo testado representa mais apropriadamente os dados experimentais que o segundo.

Esta, no entanto, não foi a conclusão final. Alguns fatos não observados nesta parte, serão analisados na PARTE VII, quando se chegou a uma conclusão diferente desta, mais representativa dos dados experimentais.

P A R T E VI

**Refinamento Final das Constantes de Formação das Espécies
Mononucleares.**

VI.1 - NECESSIDADE DE REFINAMENTO DAS CONSTANTES

Os valores obtidos para as constantes globais de formação das espécies I_3^- , I_4^{2-} , I_5^- e I_6^{2-} , também podem ser expressos em termos das constantes parciais abaixo:

$$\begin{aligned} \beta_{1,1} &= 409 \quad M^{-2} \implies K_{1,1} = 409 \quad M^{-1} \\ \beta_{1,2} &= 109 \quad M^{-2} \implies K_{1,2} = 0,267 \quad M^{-1} \\ \beta_{2,1} &= 1,1 \times 10^5 \quad M^{-2} \implies K_{2,1} = 269 \quad M^{-1} \\ \beta_{2,2} &= 9,0 \times 10^5 \quad M^{-3} \implies K_{2,2} = 8,18 \quad M^{-1} \quad (\text{Considerando a formação da espécie } I_6^{2-} \text{ a partir de } I_5^-). \end{aligned}$$

Observe-se que o valor de $K_{1,2}$ é muito pequeno em comparação ao de $K_{2,1}$, principalmente, e de $K_{2,2}$. Assim, durante as experiências efetuadas em meio homogêneo (PARTE IV), quando foram determinadas as constantes de formação das espécies I_3^- e I_4^{2-} , os resultados obtidos poderiam ter sofrido influência da formação daquelas espécies (I_5^- e I_6^{2-}), tendo

do em vista serem muito mais estáveis que a espécie I_4^{2-*} .

Para verificação quantitativa desta hipótese, construímos um diagrama de composição a partir da percentagem de espécies binucleares formadas, calculada com base no seguinte raciocínio:

A função $F_{0,0}(M,X)$ pode ser representada, por combinação das equações V.22 e V.23 (pág. 117), pela seguinte expressão:

$$F_{0,0}(M,X) = 1 + \beta_{1,1}[I^-] + \beta_{1,2}[I^-]^2 + 2\beta_{2,1} \frac{C_{I_2}}{F_{0,0}(M,X)} [I^-] + \\ + 2\beta_{2,2} \frac{C_{I_2}}{F_{0,0}(M,X)} [I^-]^2 \quad (VI.1)$$

que, após rearranjo, toma a forma:

$$[F_{0,0}(M,X)]^2 - (1 + \beta_{1,1}[I^-] + \beta_{1,2}[I^-]^2) F_{0,0}(M,X) - 2(\beta_{2,1} C_{I_2}[I^-] + \\ + \beta_{2,2} C_{I_2}[I^-]^2) = 0 \quad (VI.2)$$

sendo, esta uma equação do segundo grau ($ax^2 - bx - c = 0$) cuja resolução fornece os valores de $F_{0,0}(M,X)$ para cada concen-

(*) Observação feita pelo Prof. Dr. H.E. TOMA, durante o exame de qualificação.

tração de ligante onde

$$\begin{aligned} a &= 1 & c &= \beta_{2,1} C_{I_2} [I^-] + \beta_{2,2} C_{I_2} [I^-]^2 \\ b &= 1 + \beta_{1,1} [I^-] + \beta_{1,2} [I^-]^2 & x &= F_{0,0}(M, X) \end{aligned}$$

Por outro lado, a concentração analítica de iodo correspondente apenas ao iodo livre e às espécies mononucleares, I_3^- e I_4^{2-} , é dada pela expressão:

$$C_{I_2, \text{mono}} = F_0(X)_{\text{mono}} [I_2] \quad (\text{VI.3})$$

Como,

$$[I_2] = \frac{C_{I_2, \text{total}}}{F_{0,0}(M, X)} \quad (\text{VI.4})$$

então,

$$C_{I_2, \text{mono}} = F_0(X)_{\text{mono}} \frac{C_{I_2, \text{total}}}{F_{0,0}(M, X)} \quad (\text{VI.5})$$

Deste modo, a percentagem de espécies mononucleares pode ser calculada através da Equação VI.6,

$$\% \text{ mono} = \frac{100 C_{I_2, \text{mono}}}{C_{I_2, \text{total}}} = \frac{100 F_0(X)_{\text{mono}}}{F_{0,0}(M, X)} \quad (\text{VI.6})$$

e a percentagem de espécies binucleares por:

$$\% \text{ bi} = 100 - \% \text{ mono} \quad (\text{VI.7})$$

Assim, para construção do diagrama de composição, utilizando as equações VI.6 e VI.7 e os valores das constantes globais de formação relacionadas no início deste capítulo, calculamos as percentagens das espécies binucleares, para uma faixa de concentração de iodeto de equilíbrio que variou de 5 mM a 1,0 M.

Embora apenas a curva para $C_{I_2} = 0,5 \text{ mM}$ fosse de interesse para o presente estudo (concentração analítica de iodo em que foram desenvolvidos os estudos descritos na PARTE IV), ainda assim, com fins ilustrativos, construímos curvas em quatro diferentes concentrações analíticas de iodo (Figura VI.1), onde podemos observar a evolução da percentagem das espécies binucleares com o aumento de C_{I_2} .

Verificamos, pela curva b da Figura VI.1, que a contribuição das espécies binucleares atinge um máximo (~6%) na região de concentração de iodeto entre 2 e 3 mM (relação iodo/iodeto grande). A partir da concentração de iodeto utilizada para extrapolação de $\beta_{1,1}$ e $\beta_{1,2}$ (~100 mM), essa contribuição é relativamente baixa (1% no máximo), o que evidencia muito pouca interferência dessas espécies binucleares nos valores encontrados para as constantes de formação das espécies I_3^- e I_4^{2-} .

FIGURA VI.1 - Percentagens das espécies binucleares I_5^- e I_6^{2-} , na região de predominância das mononucleares I_3^- e I_4^{2-} .

VI.2 - CORREÇÃO DOS VALORES DE $\beta_{1,1}$ E $\beta_{1,2}$

Embora tenhamos observado muito pouca contribuição das espécies binucleares na região de predominância das mononucleares, mesmo assim, esta contribuição foi descontada, considerando que os valores de $F_0(X)$ calculados anteriormente (Tabela IV.3), utilizando a equação IV.15.b, correspondiam, na realidade, a valores de $F_{0,0}(M,X)$, descritos pela equação

$$[F_{0,0}(M,X) = F_0(X)_{\text{mono}} + F_{0,0}(M,X)_{\text{bi}} - 1] \quad (\text{VI.8})$$

$$\begin{aligned} [F_{0,0}(M,X)_{\text{bi}} - 1] = & 2 \frac{C_{I_2}}{F_{0,0}(M,X)} \beta_{2,1} [I^-] + \\ & + 2 \frac{C_{I_2}}{F_{0,0}(M,X)} \beta_{2,2} [I^-]^2 \end{aligned} \quad (\text{VI.9})$$

Desde que os valores de $\beta_{2,1}$ e $\beta_{2,2}$ são conhecidos (PARTE V), calculamos $[F_{0,0}(M,X)_{\text{bi}} - 1]$, os quais foram subtraídos dos valores de $F_{0,0}(M,X)$, obtendo-se então $F_0(X)_{\text{mono}}$, correspondentes apenas às espécies mononucleares e, a partir destes, os de $F_1(X)$, através da Equação IV.16 (Tabela VI.1).

Esses valores de $F_1(X)$ foram colocados em gráfico em função dos valores de $[I^-]$ contidos na Tabela IV.3 (Figura VI.2), e forneceram, por regressão linear, os seguin-

TABELA VI.1 - Valores de $F_0(X)$ (Eq. VI.8) e $F_1(X)$ (Eq. IV.16) correspondentes às espécies mononucleares, I_3^- e I_4^{2-} , obtidos após subtração das espécies binucleares dos valores de $F_{0,0}(M,X)$. $C_{I_2} = 0,5$ mM, $\beta_{2,1} = 1,1 \times 10^5$, $\beta_{2,2} = 9 \times 10^5$ e $E_s^0 = 0,4153$ V.

$F_{0,0}(M,X)$	$[F_{0,0}(M,X)_{bi-1}]$	$F_0(X)_{mono}$	$F_1(X)$
1,571	0,1066	1,464	308,5
1,864	0,1325	1,732	331,8
2,212	0,1531	2,059	352,5
2,625	0,1733	2,452	362,7
3,044	0,1882	2,856	370,8
4,092	0,2141	3,878	383,5
5,128	0,2321	4,896	389,6
7,167	0,2585	6,908	393,9
9,338	0,2742	9,064	403,2
15,61	0,3173	15,29	408,3
21,81	0,3553	21,46	409,2
32,45	0,4102	32,04	413,9
42,94	0,4657	42,47	414,8
75,80	0,6176	75,18	423,9
110,1	0,7604	109,4	433,5
170,3	0,9853	169,3	448,9
232,5	1,204	231,3	460,6
298,3	1,409	296,9	473,5
368,1	1,599	366,5	487,4

FIGURA VI.2 - Extrapolação de $\beta_{1,1}$ e $\beta_{1,2}$, após correção dos dados (normalizados) pela contribuição das espécies binucleares. Valores obtidos por regressão linear: $\beta_{1,1} = 405 \text{ M}^{-1}$ e $\beta_{1,2} = 111 \text{ M}^{-2}$.

tes resultados:

$$\beta_{1,1} = 405 \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_{1,2} = 111 \text{ M}^{-2}$$

$$r^2 = 0,9983$$

Observamos, assim, uma diferença muito pequena entre esses resultados e aqueles obtidos na PARTE IV (alteração de 1% em $\beta_{1,1}$ e de 2% em $\beta_{1,2}$).

Por este motivo, após verificação da existência das espécies I_7^- e I_9^- , objeto de considerações na próxima parte, não efetuamos um novo refinamento dessas constantes $\beta_{1,1}$ e $\beta_{1,2}$. Os fatores exponenciais com respeito às concentrações de iodo de equilíbrio ($[I_2]^2$ e $[I_2]^3$) tornam irrelevantes as contribuições dessas espécies (I_7^- e I_9^-), na região de predominância das mononucleares.

Tendo em vista que dispomos das concentrações de iodeto de equilíbrio e do potencial condicional do sistema em meio não complexante ($E_s^{0'} = 0,4153 \text{ V}$), podemos calcular os valores de $E_x^{0'}$ utilizando, na Equação IV.11, os valores dos potenciais medidos, $E_{\text{exp.}}$, em vez dos valores normalizados, $E_{\text{norm.}}$, para encontrarmos valores de constantes mais representativos dos dados experimentais.

Assim, com os valores de $E_x^{0'}$ calculados da maneira acima descrita e o de $E_s^{0'}$, calculamos $F_{0,0}(M,X)$ (Equação IV.15.b) e, em seguida, $F_0(X)_{\text{mono}}$ e $F_1(X)$, após descon-

tar a contribuição das espécies binucleares I_5^- e I_6^{2-} (Equações VI.8, VI.9 e IV.16). Estes valores estão reunidos na Tabela VI.2.

Os valores de $\beta_{1,1}$ e $\beta_{1,2}$ foram obtidos por regressão linear dos pontos $F_1(X)$ vs. $[I^-]$, utilizando um programa apropriado que fornece os desvios padrão das constantes.

Os resultados obtidos, após rejeição dos seis primeiros pontos, por situarem-se numa região não representativa das espécies, e do décimo ponto, por apresentar desvio muito elevado (Figura VI.3), foram:

$$\beta_{1,1} = 403 (\pm 2) M^{-1}$$

$$\beta_{1,2} = 115 (\pm 9) M^{-2}$$

$$r^2 = 0,9447$$

Estes resultados apresentam uma boa concordância (dentro do erro experimental) com os valores obtidos através dos potenciais normalizados ($\beta_{1,1} = 405$ e $\beta_{1,2} = 111$).

Os desvios encontrados, entre os valores de $E_x^{0'}$ calculados com as constantes obtidas ($\beta_{1,1} = 403$ e $\beta_{1,2} = 115$) e os experimentais estão relacionados na Tabela VI.3.

A Figura VI.4 apresenta o diagrama de distribuição das espécies mononucleares, correspondente aos dados contidos na Tabela VI.4, os quais foram calculados com as expressões:

TABELA VI.2 - Dados obtidos com os potenciais medidos, $E_{\text{exp.}}$, para cálculo das constantes de formação das espécies mononucleares.

$E_{\text{exp.}}$ (V)	$[I^-] \times 10^3$ (M)	$E_x^{0'}$ (V)	$F_{0,0}$ (M,X)	$F_0(X)_{\text{mono}}$	$F_1(X)$
0,4780	1,504	0,4087	1,672	1,571	379,9
0,4668	2,205	0,4073	1,864	1,732	331,8
0,4567	3,005	0,4051	2,212	2,059	352,5
0,4471	4,004	0,4029	2,625	2,452	362,7
0,4395	5,004	0,4010	3,044	2,856	370,8
0,4256	7,503	0,3975	3,997	3,778	370,3
0,4148	10,00	0,3941	5,208	4,980	398,0
0,3998	15,00	0,3895	7,451	7,202	413,5
0,3895	20,00	0,3866	9,338	9,064	403,2
0,3709	35,00	0,3824	12,95	12,57	330,5
0,3550	50,00	0,3757	21,81	21,46	409,2
0,3399	74,99	0,3710	31,45	31,03	400,4
0,3285	99,99	0,3670	42,94	42,47	414,8
0,3066	175,0	0,3595	76,99	76,38	430,7
0,2929	250,0	0,3549	110,1	109,4	433,5
0,2766	375,0	0,3490	174,3	173,4	459,7
0,2657	500,0	0,3455	228,9	227,7	453,4
0,2566	624,9	0,3422	296,0	294,6	469,8
0,2490	749,9	0,3393	370,9	369,4	491,2

FIGURA VI.3 - Extrapolação de $\beta_{1,1}$ e $\beta_{1,2}$, após correção dos dados (experimentais) pela contribuição das espécies binucleares. Valores obtidos por regressão linear: $\beta_{1,1}=403 \text{ M}^{-1}$ e $\beta_{1,2}=115 \text{ M}^{-2}$.

TABELA VI.3 - Desvios entre os valores de $E_{x,exp}^{0'}$ e os calculados com as constantes obtidas: $\beta_{1,1} = 403 \text{ M}^{-1}$, $\beta_{1,2} = 115 \text{ M}^{-2}$.

$[I^-] \times 10^3 \text{ (M)}$	$E_{x,exp}^{0'} \text{ (V)}$	$E_{x,calc}^{0'} \text{ (V)}$	$d E_x^{0'} \text{ (mV)}$
1,504	0,4087	0,4092	0,51
2,205	0,4073	0,4071	-0,17
3,005	0,4051	0,4051	0,00
4,004	0,4029	0,4029	0,05
5,004	0,4010	0,4011	0,10
7,503	0,3975	0,3974	-0,11
10,00	0,3941	0,3945	0,42
15,00	0,3895	0,3902	0,67
20,00	0,3866	0,3869	0,32
35,00	0,3824	0,3803	-2,10
50,00	0,3757	0,3759	0,22
74,00	0,3710	0,3708	-0,17
99,99	0,3670	0,3671	0,15
175,0	0,3595	0,3598	0,33
250,0	0,3549	0,3550	0,14
375,0	0,3490	0,3495	0,45
500,0	0,3455	0,3454	-0,13
624,9	0,3422	0,3421	-0,08
749,9	0,3393	0,3394	0,11
média			0,04
desvio padrão			0,57

TABELA VI.4 - Valores das percentagens das espécies mononucleares e da $[I_2]$, calculados para construção do diagrama de distribuição.

$[I^-] \times 10^3$ (M)	$-\log [I^-]$	α_0 (%)	$\alpha_{1,1}$ (%)	$\alpha_{1,2}$ (%)
1,000	3,00	71,27	28,72	0,01
2,000	2,70	55,36	44,62	0,03
4,000	2,40	38,26	61,67	0,07
6,000	2,22	29,22	70,66	0,12
8,000	2,10	23,63	76,19	0,17
10,00	2,00	19,84	79,94	0,23
12,00	1,92	17,09	82,63	0,28
16,00	1,80	13,37	86,23	0,39
20,00	1,70	10,98	88,51	0,51
28,00	1,55	8,08	91,19	0,73
32,00	1,49	7,14	92,02	0,84
36,00	1,44	6,38	92,66	0,95
40,00	1,40	5,78	93,16	1,06
48,00	1,32	4,85	93,86	1,29
64,00	1,19	3,67	94,60	1,73
80,00	1,10	2,94	94,89	2,17
100,0	1,00	2,36	94,94	2,71
160,0	0,80	1,46	94,24	4,30
200,0	0,70	1,16	93,50	5,34
280,0	0,55	0,81	91,85	7,34
320,0	0,49	0,71	90,99	8,31
360,0	0,44	0,62	90,12	9,26
400,0	0,40	0,55	89,26	10,19
480,0	0,32	0,45	87,55	11,99
560,0	0,25	0,38	85,89	13,73
640,0	0,19	0,33	84,28	15,39
720,0	0,14	0,29	82,72	17,00
800,0	0,10	0,25	81,21	18,54
960,0	0,02	0,20	78,34	21,46
1000	0,00	0,19	77,65	22,16

FIGURA VI.4 - Diagrama de distribuição das espécies mononucleares que compõem o sistema iodo/iodeto. $\beta_{1,1}=403 \text{ M}^{-1}$ e $\beta_{1,2}=115 \text{ M}^{-2}$.

$$\alpha_0(\%) = \frac{1}{F_0(X)} \times 100 \quad (\text{VI.10})$$

$$\alpha_{1,1}(\%) = \beta_{1,1} [I^-] \alpha_0(\%) \quad (\text{VI.11})$$

$$\alpha_{1,2}(\%) = \beta_{1,2} [I^-]^2 \alpha_0(\%) \quad (\text{VI.12})$$

sendo os valores de $F_0(X)$ calculados com a equação V.24.

P A R T E VII

Novas Considerações Sobre o Cálculo das Constantes das Espécies Polinucleares.

VII.1 - ESPECULAÇÕES SOBRE A EXISTÊNCIA DE OUTRAS ESPÉCIES

Como a diferença encontrada entre os valores das constantes $\beta_{1,1}$ e $\beta_{1,2}$ inicialmente e após o refinamento foi muito pequena, não achamos necessário recalcular as constantes das espécies polinucleares.

Entretanto, ao analisarmos com maior rigor os resultados encontrados nos experimentos em meio heterogêneo*, verificamos que, se a única espécie com coordenação de mais de uma molécula de iodo para um íon iodeto fosse o íon I_5^- , a relação $K_{S,1}/K_{S,3}$ (eq. V.5 e V.15, oriundas, respectivamente, do tratamento dos dados C_{I_2} vs. $[I^-]$ e C_{I^-} vs. $[I^-]$) deveria ser igual a 2,0 ou muito próximo de dois, porque:

$$\frac{K_{S,1}}{K_{S,3}} = \frac{2\beta_{2,1} k_0^2}{\beta_{2,1} k_0^2} \quad (\text{VII.1})$$

(*) No desenvolvimento desta Parte consideramos apenas os resultados obtidos com a sistemática de cálculo envolvendo o princípio dos mínimos quadrados.

Os resultados observados foram:

$$K_{S,1} = 2,6526 \times 10^{-1}$$

$$K_{S,3} = 1,1625 \times 10^{-1}$$

ou seja, relação $K_{S,1}/K_{S,3} = 2,3$ (~ 14% de erro).

Isto pode ser uma forte evidência de que existe pelo menos mais uma outra espécie em equilíbrio. Então haveria na Equação VII.1 mais um ou dois termos somando-se aqueles do numerador e denominador, devido à formação de I_7^- e ainda I_9^- , como se verá a seguir.

VII.2 - UMA INUSITADA FUNÇÃO $\bar{n}$

Uma outra evidência de que existe formação de pelo menos mais uma espécie complexa, além de I_5^- , vem da seguinte consideração:

A função número médio de ligantes, $\bar{n}$, é expressa pela relação entre a concentração de ligante complexoado e a concentração analítica do metal.

Na presente análise, pretendemos verificar a coordenação de moléculas de iodo ao íon iodeto. Já vimos que é possível a coordenação de uma molécula, quando temos a espécie I_3^- , e de duas moléculas, quando temos a espécie I_5^- . Agora iremos discutir sobre a viabilidade da coordenação de

mais de duas moléculas de iodo, considerando para isso o íon iodeto como o núcleo central de coordenação (fazendo o papel de metal) e o iodo como ligante.

Desse modo, a função $\bar{n}$ pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\bar{n} = \frac{C_{I_2} - [I_2]}{C_{I^-}} \quad (\text{VII.2})$$

No entanto, a função $\bar{n}$, expressa dessa forma, pode fornecer muito poucas informações sobre o número de coordenação, tendo em vista a formação de espécies com relação $I^-:I_2$, 1:1, 2:1, 1:2, 2:2, além de outras.

Por outro lado, já que as constantes de formação das espécies I_3^- , I_4^{2-} e I_6^{2-} são conhecidas, podemos calcular os valores de uma inusitada função $\bar{n}'$, correspondentes apenas à coordenação de duas ou mais moléculas de iodo, conforme será apresentado a seguir.

Tendo em vista a consideração de espécies com duas ou mais moléculas de iodo coordenadas a um íon iodeto, além das espécies já evidenciadas, a Equação V.3.b. pode ser reescrita na forma:

$$\begin{aligned} C_{I_2, \text{exp.}} = & [I_2] + \beta_{1,1}[I_2][I^-] + \beta_{1,2}[I_2][I^-]^2 + \\ & + 2\beta_{2,2}[I_2]^2[I^-]^2 + \sum_{i=2}^n i \beta_{i,1}[I_2]^i[I^-] \end{aligned} \quad (\text{VII.3})$$

Subtraindo de $C_{I_2, \text{exp.}}$ os quatro primeiros termos do lado direito da Equação VII.3, obtemos valores de C_{I_2}'' , os quais correspondem ao somatório das concentrações de iodo complexado, nas formas que desejamos identificar,

$$C_{I_2}'' = \sum_{i=2}^n i \beta_{i,1} [I_2]^i [I^-] \quad (\text{VII.4})$$

Do mesmo modo, a Equação V.12 pode ser reescrita na forma:

$$C_{I^-} = [I^-] + \beta_{1,1} [I_2] [I^-] + 2\beta_{1,2} [I_2] [I^-]^2 + 2\beta_{2,2} [I_2]^2 [I^-]^2 + \\ + \sum_{i=2}^n \beta_{i,1} [I_2]^i [I^-] \quad (\text{VII.5})$$

e, subtraindo de C_{I^-} os quatro primeiros termos do lado direito desta equação, obtemos:

$$C_{I^-}'' = \sum_{i=2}^n \beta_{i,1} [I_2]^i [I^-] \quad (\text{VII.6})$$

A Equação VII.6 corresponde, então, ao somatório das concentrações de iodeto complexado nas formas que desejamos identificar.

Deste modo, os valores de $\bar{n}'$, correspondentes apenas a espécies com mais de uma molécula de iodo coordenada a um íon iodeto, serão dados pela relação entre as equações VII.4 e VII.6, ou seja, pela relação entre a concentração de iodo complexado e iodeto complexado,

$$\bar{n}' = \frac{C_{I_2}''}{C_{I^-}''} = \frac{\sum_{i=2}^n i \beta_{i,1} [I_2]^i}{\sum_{i=2}^n \beta_{i,1} [I_2]^i} \quad (\text{VII.7})$$

Desde que a concentração de iodo livre é constante (igual a k_0), nas soluções de equilíbrio heterogêneo, devemos também encontrar um valor de $\bar{n}'$ constante em toda a série de medidas.

Os resultados encontrados são apresentados na Tabela VII.1.

Se existir apenas a espécie I_5^- ,

$$\bar{n}' = \frac{2\beta_{2,1} [I_2]^2}{\beta_{2,1} [I_2]^2} \quad (\text{VII.8})$$

então, qualquer que seja o valor da constante $\beta_{2,1}$, $\bar{n}' = 2,0$.

Observamos que, dos vinte e nove valores obtidos (Tabela VII.1), vinte estão acima de dois. Assim, concluímos que não apenas a espécie I_5^- está presente.

Se, além de I_5^- , existir a espécie I_7^- ,

$$\bar{n}' = \frac{2\beta_{2,1} [I_2]^2 + 3\beta_{3,1} [I_2]^3}{\beta_{2,1} [I_2]^2 + \beta_{3,1} [I_2]^3}, \quad (\text{VII.9})$$

e $\bar{n}'$ pode assumir um valor no intervalo entre 2,0 e 3,0 ($2 < \bar{n}' < 3$).

Evidenciamos, desse modo, grande probabili-

TABELA VII.1 - Dados de C_{I_2}'' (Eq. VII.4), C_I'' (Eq. VII.6) e de $\bar{n}'$ (Eq. VII.7), para verificação do número de moléculas de iodo coordenadas com um íon iodeto.

$C_{I_2,exp.} \times 10^3$ (M)	$C_I \times 10^3$ (M)	$[I^-] \times 10^3$ (M)	$C_{I_2}'' \times 10^3$ (M)	$C_I'' \times 10^3$ (M)	$\bar{n}'$
7,785	16	10,14	1,999	1,145	1,75
15,66	32	19,95	4,884	2,304	2,12
23,76	48	29,45	7,750	3,521	2,20
32,40	64	38,67	10,92	4,759	2,30
40,50	80	47,71	13,30	5,894	2,26
53,55	104	61,21	17,12	7,002	2,45
63,00	120	69,87	20,23	7,866	2,57
72,00	136	78,22	22,80	8,943	2,55
83,25	160	89,99	24,47	11,36	2,15
97,20	184	102,3	27,71	12,04	2,30
107,4	200	110,2	30,74	12,83	2,40
121,5	224	121,4	34,09	14,50	2,35
129,6	240	128,2	35,42	16,74	2,12
144,7	264	139,2	39,24	18,17	2,16
158,8	288	150,4	41,07	18,31	2,24
175,0	312	161,3	44,91	18,63	2,41
185,4	336	170,4	44,71	22,60	1,98
202,8	360	180,6	49,62	23,45	2,12
218,4	384	190,7	52,43	24,10	2,18
231,9	408	200,6	52,98	24,78	2,14
264,2	456	219,4	59,42	27,27	2,18
300,6	512	240,9	64,41	29,21	2,21
334,9	568	260,4	68,45	34,27	2,00
372,3	624	280,4	73,09	36,21	2,02
409,8	680	299,6	77,39	38,59	2,01
451,4	744	320,1	81,79	43,40	1,88
494,0	808	340,6	85,23	46,05	1,85
539,1	872	361,1	89,39	46,96	1,90
585,9	936	381,3	93,98	46,76	2,01
média					2,2
desvio padrão					0,2

dade de existir a espécie I_7^- em equilíbrio, pois o valor médio de $\bar{n}'$ encontrado foi igual a 2,2. Não podemos, todavia, pensar que apenas essas espécies existam em solução, pois se admitirmos a formação da espécie I_9^- ,

$$\bar{n}' = \frac{2\beta_{2,1}[I_2]^{-2} + 3\beta_{3,1}[I_2]^{-3} + 4\beta_{4,1}[I_2]^{-4}}{\beta_{2,1}[I_2]^{-2} + \beta_{3,1}[I_2]^{-3} + \beta_{4,1}[I_2]^{-4}} \quad (\text{VII.10})$$

podemos encontrar valores de $\bar{n}'$ entre 2,0 e 4,0 ($2,0 < \bar{n}' < 4,0$).

VII.3 - DECISÃO PELO NÚMERO DE ESPÉCIES

Considerando inicialmente apenas a formação de I_5^- e I_7^- , as equações V.5 e V.15. terão, respectivamente, as formas:

$$K_{S,1} = 2 k_0^2 \beta_{2,1} + 3 k_0^3 \beta_{3,1} \quad (\text{VII.11})$$

$$K_{S,3} = k_0^2 \beta_{2,1} + k_0^3 \beta_{3,1} \quad (\text{VII.12})$$

tendo-se, então, o seguinte sistema de equações:

$$2,3328 \times 10^{-6} \beta_{2,1} + 3,7791 \times 10^{-9} \beta_{3,1} = 2,6526 \times 10^{-1}$$

$$1,1664 \times 10^{-6} \beta_{2,1} + 1,2597 \times 10^{-9} \beta_{3,1} = 1,1625 \times 10^{-1}$$

o qual fornece os seguintes valores para as constantes:

$$\beta_{2,1} = 7,16 \times 10^4$$

$$\beta_{3,1} = 2,60 \times 10^7$$

Como o valor de $\beta_{1,1}$ é 403, teríamos:

$$K_{1,1} = 403$$

$$K_{2,1} = 178$$

$$K_{3,1} = 363$$

ou seja, o valor de $K_{3,1}$ é bastante superior ao de $K_{2,1}$ (aproximadamente o dobro).

Esta parece ser apenas uma solução matemática do sistema, mas não uma solução real.

A razão para um valor aparente tão elevado de $K_{3,1}$ pode ser a existência de uma outra espécie, como o íon I_9^- , pois, normalmente, durante a formação gradual de complexos, $K_1 > K_2 > K_3$, a menos que ocorra alguma mudança de configuração, o que não seria o caso, conforme já discutido no capítulo I.2. Um grande número de sistemas guarda, inclusive, uma relação linear entre $\log K_i$ e i (ou $i-1$)¹⁶⁷, conforme apresentado na Figura VII.1.

FIGURA VII.1 - $\log K_i$ em função de i para vários sistemas com complexos. A linha pontilhada representa valor extrapolado¹⁶⁷.

Por outro lado, não dispomos de uma terceira equação para calcular os valores de $\beta_{2,1}$, $\beta_{3,1}$ e $\beta_{4,1}$, dispomos apenas das equações VII.11 e VII.12, que, considerando a formação de I_5^- , I_7^- e I_9^- , tomam as formas,

$$K_{S,1} = 2 k_0^2 \beta_{2,1} + 3 k_0^3 \beta_{3,1} + 4 k_0^4 \beta_{4,1} \quad (\text{VII.13})$$

$$K_{S,3} = k_0^2 \beta_{2,1} + k_0^3 \beta_{3,1} + k_0^4 \beta_{4,1} \quad (\text{VII.14})$$

Desse modo, utilizamos no cálculo dos valores das constantes uma sistemática baseada na suposição da linearidade entre $\log K_i$ vs. i , conforme apresentado a seguir.

No sistema, objeto do presente estudo, se considerarmos a existência de uma relação linear entre $\log K_i$ e i , teremos:

$$\log \frac{K_{1,1}}{K_{2,1}} = \log \frac{K_{2,1}}{K_{3,1}} = \log \frac{K_{3,1}}{K_{4,1}} \quad (\text{VII.15})$$

ou seja:

$$\frac{K_{1,1}}{K_{2,1}} = \frac{K_{2,1}}{K_{3,1}} = \frac{K_{3,1}}{K_{4,1}} = f \quad (\text{VII.16})$$

Assim,

$$K_{2,1} = \frac{K_{1,1}}{f} \quad (\text{VII.17})$$

$$K_{3,1} = \frac{K_{1,1}}{f^2} \quad (\text{VII.18})$$

$$K_{4,1} = \frac{K_{1,1}}{f^3} \quad (\text{VII.19})$$

ou ainda,

$$\beta_{1,1} = K_{1,1} \quad (\text{VII.20})$$

$$\beta_{2,1} = \beta_{1,1} K_{2,1} = \frac{K_{1,1}^2}{f} \quad (\text{VII.21})$$

$$\beta_{3,1} = \beta_{2,1} K_{3,1} = \left(\frac{K_{1,1}}{f} \right)^3 \quad (\text{VII.22})$$

$$\beta_{4,1} = \beta_{3,1} K_{4,1} = \frac{K_{1,1}^4}{f^6} \quad (\text{VII.23})$$

Devemos, então, encontrar um valor de f que satisfaça a equação VII.13, ou melhor, que forneça constantes com valores tais que - após substituição na equação VII.13 - satisfaçam a condição $K_{S,1} = 2,6526 \times 10^{-1}$.

Este valor de f pode ser encontrado, por cálculo iterativo, através do programa contido no Apêndice 4 que, em linhas gerais consiste no seguinte:

Parte-se de um determinado valor de f e calculam-se valores de $\beta_{2,1}$, $\beta_{3,1}$ e $\beta_{4,1}$ (Equações VII.20 a VII.23), já que $K_{1,1}$ é conhecido (403 M^{-1}).

Substitui-se esses valores na Equação VII.13 e compara-se o resultado encontrado, $K_{S,1,\text{calc.}}$, com o valor experimental ($2,6526 \times 10^{-1}$). Se este resultado for superior ou inferior ao experimental, incrementa-se ou decrementa-se f , sucessivamente, até que a condição de igualdade entre $K_{S,1,\text{calc.}}$ e $K_{S,1,\text{exp.}}$ seja alcançada.

Como f de partida utilizamos a relação entre $K_{1,1}$ e $K_{2,1}$ encontrada quando calculamos o valor de $\beta_{2,1}$ considerando apenas a formação de I_5^- e I_7^- (folha 160).

$$f_{\text{inicial}} = \frac{403}{178} = 2,264$$

Os resultados finalmente encontrados foram:

$$f = 1,7610$$

$$K_{1,1} = 403 \text{ M}^{-1} \implies \beta_{1,1} = 403 \text{ M}^{-1}$$

$$K_{2,1} = 229 \text{ M}^{-1} \implies \beta_{2,1} = 9,2 \times 10^4 \text{ M}^{-2}$$

$$K_{3,1} = 130 \text{ M}^{-1} \implies \beta_{3,1} = 1,2 \times 10^7 \text{ M}^{-3}$$

$$K_{4,1} = 73,8 \text{ M}^{-1} \implies \beta_{4,1} = 8,8 \times 10^8 \text{ M}^{-4}$$

Ao substituírmos os valores dessas constantes na Equação VII.14, encontramos um valor de $1,2362 \times 10^{-1}$, enquanto o valor experimental é $1,1625 \times 10^{-1}$, ou seja, houve um desvio de $\sim 6\%$.

Verificamos ainda, utilizando o mesmo procedimento, qual o valor de f que satisfaz a Equação VII.14, para $K_{S,3} = 1,1625 \times 10^{-1}$, e os resultados encontrados foram:

$$f = 1,8508$$

$$K_{1,1} = 403 \text{ M}^{-1} \implies \beta_{1,1} = 403 \text{ M}^{-1}$$

$$K_{2,1} = 218 \text{ M}^{-1} \implies \beta_{2,1} = 8,8 \times 10^4 \text{ M}^{-2}$$

$$K_{3,1} = 118 \text{ M}^{-1} \implies \beta_{3,1} = 1,0 \times 10^7 \text{ M}^{-3}$$

$$K_{4,1} = 63,6 \text{ M}^{-1} \implies \beta_{4,1} = 6,6 \times 10^8 \text{ M}^{-4}$$

Substituindo os valores das constantes acima na Equação VII.13, encontramos $K_{S,1} = 2,4667 \times 10^{-1}$ ($K_{S,1,\text{exp.}} = 2,6526 \times 10^{-1}$). Houve um desvio de $\sim 7\%$.

Como pode ser observado (Tabela VII.2), houve uma boa concordância entre os resultados obtidos com os dados C_{I_2} vs. $[I^-]$ (tratamento de $K_{S,1}$) e com os dados C_{I^-} vs. $[I^-]$ (tratamento de $K_{S,3}$), de modo que consideramos como resultados finais a média entre os dois resultados:

$$\beta_{2,1} = 9 \times 10^4 \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_{3,1} = 1 \times 10^7 \text{ M}^{-3}$$

$$\beta_{4,1} = 8 \times 10^8 \text{ M}^{-4}$$

Calculando-se com esses resultados o valor de $\bar{n}'$ (Equação VII.10), encontra-se:

$$\bar{n}' = 2,1$$

muito próximo, portanto, do valor experimental:

$$\bar{n}' = 2,2$$

É oportuno mencionar que considerações estatísticas foram feitas, para se determinar o fator f , o qual não seria exatamente o mesmo para todas as etapas de formação de complexos sucessivos. Discussão ampla sobre o assunto se encontra no texto de BECK¹⁶⁷. Entretanto, as observações experimentais mostram discordâncias com os fatores meramente estatísticos. Daí se ter adotado a sistemática acima para o cálculo das constantes referentes à formação de I_5^- , I_7^- e

TABELA VII.2 - Valores das constantes parciais de adição ($K_{m,1}$) e das constantes globais de formação ($\beta_{m,1}$) para as espécies I_5^- , I_7^- e I_9^- , obtidas por tratamento dos dados C_{I_2} vs. $[I^-]$ ($K_{S,1}$) e C_{I^-} vs. $[I^-]$ ($K_{S,3}$).

	TRATAMENTO DE		MÉDIA
	$K_{S,1}$	$K_{S,3}$	
$K_{2,1}$	229	218	224
$K_{3,1}$	130	118	124
$K_{4,1}$	73,8	63,6	68,7
$\beta_{2,1}$	$9,2 \times 10^4$	$8,8 \times 10^4$	9×10^4
$\beta_{3,1}$	$1,2 \times 10^7$	$1,0 \times 10^7$	1×10^7
$\beta_{4,1}$	$8,8 \times 10^8$	$6,6 \times 10^8$	8×10^8

I_9^- . Os valores "reais" serão, certamente, muito próximos dos encontrados e dificilmente estariam em outra ordem de grandeza.

De qualquer forma, houve concordância mais que satisfatória entre os dados acima discutidos, com os dados experimentais.

VII.4 - ESPECULAÇÕES SOBRE A FORMAÇÃO DE I_8^{2-}

Efetuamos uma análise (ã semelhança da análise feita para $K_{S,1}$ e $K_{S,3}$) dos resultados obtidos para as constantes $K_{S,2}$ e $K_{S,4}$ (equações V.6 e V.16, respectivamente, pags. 109 e 114).

Vimos que - pelo fato de C_{I_2} vs. $[I^-]$ e C_{I^-} vs. $[I^-]$ serem curvas acentuadas - haveria formação de espécies com mais de um íon iodeto coordenado, e concluímos pela existência da espécie I_6^{2-} (relação iodo : iodeto = 2:2).

No entanto, não especulamos sobre a formação de espécies com mais de duas moléculas de iodo coordenadas a dois íons iodeto.

Se o íon I_6^{2-} for a única espécie formada, então,

$$K_{S,2} = K_{S,4}$$

Por outro lado, no caso da formação de espécies com, por exemplo, três moléculas de iodo coordenadas a

dois íons iodeto (espécie I_8^{2-}), as equações V.6 e V.16 tornam-se

$$K_{S,2} = 2\beta_{2,2} k_0^2 + 3\beta_{3,2} k_0^2 \quad (\text{VII.24})$$

$$K_{S,4} = 2\beta_{2,2} k_0^2 + 2\beta_{3,2} k_0^2 \quad (\text{VII.25})$$

e, conseqüentemente, teremos

$$K_{S,2} > K_{S,4}$$

Os resultados obtidos foram:

$$K_{S,2} = 2,1111$$

$$K_{S,4} = 2,1439$$

Houve, portanto, uma excelente concordância entre os resultados ($K_{S,2} \simeq K_{S,4}$), de modo que podemos excluir a possibilidade de formação da espécie I_8^{2-} , ou de qualquer outra espécie com maior número de moléculas de iodo coordenadas a dois íons iodeto.

VII.5 - ESPECULAÇÕES SOBRE A EXISTÊNCIA DE I_9^{3-}

A formação da espécie I_6^{2-} pode ser interpretada como resultante da dimerização do íon I_3^-

ou seja, a espécie I_6^{2-} seria resultante de uma auto-associação do íon I_3^- .

Dentro da idéia de que algumas espécies apresentam auto-associações sem limite, que são as denominadas auto-associações indefinidas¹⁶⁸⁻¹⁷⁰, poderia ocorrer o mesmo com relação ao íon I_3^- . Assim, poderia também haver formação de um trímero, tetrâmero, etc., desde que o presente sistema se enquadrasse no referido esquema, tão comum na formação de mistelas ou agregados.

Admitir formação dessas espécies (I_9^{3-} , I_{12}^{4-} , etc.), a partir do triiodeto, seria o mesmo que admitir $F_{0,0}(M,X)$ (Eq. V.23) variando não apenas com a concentração de iodeto ao quadrado, mas também ao cubo, à quarta potência, etc., já que:

No entanto, observamos que a função ϕ (equação V.26) vs. $[I^-]$ (Figura V. 3) é uma reta e, caso a hipótese da auto-associação indefinida fosse verdadeira, deveríamos obter uma curva.

Assim, podemos concluir que o presente sistema, nas condições em que foi estudado, não apresenta este fenômeno de auto-associação indefinida, onde partes hidrofóbicas de uma espécie se reúnem, como ocorre com detergentes e íons de ácidos carboxílicos. A aparente dimerização do I_3^- seria causada por razões puramente estruturais em que existem condições de se formar uma espécie binuclear, onde dois íons iodeto se acham coordenados a duas moléculas de iodo, contornando fatores coulômbicos de se terem duas cargas negativas reunidas numa única espécie. Tais fatores coulômbicos ligados a um certo tipo de estrutura é que poderiam impedir a formação de I_9^{3-} .

VII.6 - APRESENTAÇÃO FINAL DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

O sistema I_2/I^- é de considerável importância na Química Analítica e Química Inorgânica por suas múltiplas aplicações, inclusive em cinética de reações. O conhecimento mais exato da composição do meio, poderá ser um fator importante em qualquer estudo de caráter quantitativo envolvendo interações com o sistema iodo/iodeto. Desde longa data a forma do iodo como I_3^- é tida como a única existente numa consideração simplificada deste sistema, o que não corresponde à realidade, como foi visto no desenvolvimento do presente trabalho.

Há pois, necessidade de se considerar este sistema numa forma mais realística, levando-se em conta os outros equilíbrios, além do bem conhecido referente à formação da espécie I_3^- .

Uma condição particularmente interessante é o trabalho em condições de equilíbrio heterogêneo, onde a concentração de iodo livre adquire um valor constante, estando em equilíbrio com uma $[I^-]$, proveniente de um valor inicial C_{I^-} , de cuja diferença resulta um valor definido de solubilidade, C_{I_2} .

O objetivo deste capítulo é dar um caráter prático ao manuseio das constantes de equilíbrio, procurando relacionar de forma clara o compromisso entre C_{I_2} , C_{I^-} , $[I^-]$ e as concentrações das espécies complexas.

Nas condições de saturação, os equilíbrios existentes são os seguintes:

A esses equilíbrios heterogêneos correspondem os seguintes equilíbrios homogêneos:

Os resultados das constantes de equilíbrio obtidas para o sistema iodo/iodeto estão reunidos em diagramas, figuras VII.1 e VII.2, onde podemos ter uma visão global dos equilíbrios envolvidos neste sistema. A figura VII.1 se refere aos equilíbrios heterogêneos existentes e a figura VII.2 aos equilíbrios homogêneos.

Um outro diagrama útil de ser apresentado é o de distribuição das espécies nas condições de saturação (Figura VII.3), construído com o auxílio das equações:

$$F_{0,0}(M,X) = 1 + \beta_{1,1} [I^-] + \beta_{1,2} [I^-]^2 + 2\beta_{2,1} k_0 [I^-] + 3\beta_{3,1} k_0^2 [I^-] + 4\beta_{4,1} k_0^3 [I^-] + 2\beta_{2,2} k_0 [I^-]^2 \quad (VII.27)$$

$$\alpha_{0,0}(\%) = \frac{1}{F_{0,0}(M,X)} \times 100 \quad (VII.28)$$

$$\alpha_{1,1}(\%) = \alpha_{0,0}(\%) \beta_{1,1} [I^-] \quad (VII.29)$$

$$\alpha_{1,2}(\%) = \alpha_{0,0}(\%) \beta_{1,2} [I^-]^2 \quad (VII.30)$$

$$\alpha_{2,1}(\%) = 2\alpha_{0,0}(\%) \beta_{2,1} k_0 [I^-] \quad (VII.31)$$

$$\alpha_{3,1}(\%) = 3\alpha_{0,0}(\%) \beta_{3,1} k_0^2 [I^-] \quad (VII.32)$$

$$\alpha_{4,1}(\%) = 4\alpha_{0,0}(\%) \beta_{4,1} k_0^3 [I^-] \quad (VII.33)$$

$$\alpha_{2,2}(\%) = 2\alpha_{0,0}(\%) \beta_{2,2} k_0 [I^-]^2 \quad (VII.34)$$

FIGURA VII.2 - Diagrama das constantes globais de formação e das constantes parciais de adição para o sistema I_2/I^- . O valor indicado sobre a seta tracejada corresponde à constante de dimerização ($T = 25^\circ C$, $I = 1,0 M$ com $NaClO_4$).

FIGURA VII.3 - Diagrama de distribuição das espécies mono e polinucleares existentes no sistema iodo/iodeto. $[I_2] = k_0 = 1,08 \text{ mM}$; $\beta_{1,1} = 403 \text{ M}^{-1}$; $\beta_{1,2} = 115 \text{ M}^{-2}$; $\beta_{2,1} = 9 \times 10^4 \text{ M}^{-2}$; $\beta_{3,1} = 1 \times 10^7 \text{ M}^{-3}$; $\beta_{4,1} = 8 \times 10^8 \text{ M}^{-4}$ e $\beta_{2,2} = 9 \times 10^5 \text{ M}^{-3}$.

Neste diagrama podemos observar a região de predominância de cada espécie e temos uma idéia melhor sobre quais espécies predominantemente compõem o sistema. Verificamos que, fundamentalmente, existem em equilíbrio as espécies I_3^- , I_5^- e I_6^{2-} . As espécies I_7^- e particularmente I_4^{2-} e I_9^- contribuem com uma percentagem muito pequena, em toda a faixa de concentração de iodeto.

Utilizando os valores das constantes globais de formação, o valor de k_0 e as equações VII.3 e VII.5 (folha 155) as quais, considerando todas as espécies evidenciadas, após rearranjo tomam as formas,

$$C_{I_2} = k_0 + (\beta_{1,1}k_0 + 2\beta_{2,1}k_0^2 + 3\beta_{3,1}k_0^3 + 4\beta_{4,1}k_0^4) [I^-] + (\beta_{1,1}k_0 + 2\beta_{2,2}k_0^2) [I^-]^2 \quad (VII.35)$$

e

$$C_{I^-} = [I^-] + (\beta_{1,1}k_0 + \beta_{2,1}k_0^2 + \beta_{3,1}k_0^3 + \beta_{4,1}k_0^4) [I^-] + (2\beta_{1,2}k_0 + 2\beta_{2,2}k_0^2) [I^-]^2, \quad (VII.36)$$

é possível calcular para diversas concentrações de iodeto de equilíbrio os correspondentes valores das concentrações analíticas de iodeto e de iodo.

Com estes dados ($[I^-]$, C_{I^-} e C_{I_2}) podemos construir uma espécie de nomograma (Figura VII.4), o qual é de muita utilidade prática, como pode ser observado nos exemplos a seguir:

FIGURA VII.4 - Nomograma apresentando a correspondência entre C_{I_2} , C_{I^-} e $[I^-]$. $\beta_{1,1}=403 \text{ M}^{-1}$; $\beta_{1,2}=115 \text{ M}^{-2}$; $\beta_{2,1}=9 \times 10^4 \text{ M}^{-2}$; $\beta_{3,1}=1 \times 10^7 \text{ M}^{-3}$; $\beta_{4,1}=8 \times 10^8 \text{ M}^{-4}$ e $\beta_{2,2}=9 \times 10^5 \text{ M}^{-3}$.
Curva (a): C_{I_2} vs. C_{I^-} e curva (b): C_{I_2} vs. $[I^-]$.

1. Se desejamos, por exemplo, obter uma solução de iodo numa concentração total de 0,1 M, em que concentração analítica de iodeto deve ser obtida a solução saturada? após atingir o equilíbrio, qual será a concentração de iodeto livre?

Com o auxílio do nomograma apresentado na Figura VII.4 temos um fácil acesso a estes valores, bastando para isso traçar uma paralela ao eixo das abcissas, na altura do eixo das ordenadas correspondente a $C_{I_2} = 0,1$ M, de modo que esta intercepte as duas curvas a e b (conforme representado na figura). Após projetarmos o ponto de intersecção de cada curva no eixo das abcissas obtemos os respectivos valores de C_{I^-} e $[I^-]$. Para o exemplo em questão $C_{I^-} = 0,192$ M e $[I^-] = 0,105$ M.

Se a concentração total de iodo desejada for 0,5 M as concentrações de iodeto analítica e de equilíbrio serão, respectivamente, 0,808 M e 0,345 M, e assim sucessivamente.

2. Quando saturamos de iodo uma solução de iodeto 0,6 M, qual será a concentração total de iodo e a de iodeto de equilíbrio?

Para isso é necessário traçar uma perpendicular ao eixo das abcissas no ponto $C_{I^-} = 0,6$ M, até que esta reta intercepte a curva (a). Em seguida, projetamos este ponto de intersecção no eixo das ordenadas quando então encontramos o valor de C_{I_2} (0,35 M). A linha de projeção intercepta a curva (b). Projetando o ponto de cruzamento no eixo das

abscissas encontramos o valor da $[I^-]$ ($= 0,27 \text{ M}$).

3. No exemplo anterior, quais as percentagens de cada espécie complexa?

No exemplo acima a concentração de iodeto de equilíbrio encontrada foi igual a $0,27 \text{ M}$. O logaritmo deste valor é $-0,57$. Para sabermos a percentagem de cada espécie complexa, devemos recorrer ao diagrama de distribuição de espécies apresentado na Figura VII.3, onde podemos encontrar que, quando $\log[I^-] = -0,57$, existem 33,7% de I_3^- ; 2,6% de I_4^{2-} ; 16,3% de I_5^- ; 2,9% de I_7^- ; 0,3% de I_9^- e 43,9% de I_6^{2-} . Os 0,3% restantes encontram-se na forma de iodo livre.

É claro que estas generalizações são válidas apenas nas condições em que estudamos este sistema; ou seja, a 25°C , $I = 1,0 \text{ M}$ e para uma faixa de concentração analítica de iodeto de 0 a 1 M .

P A R T E V I I I

Perspectivas de Trabalhos Futuros e Medidas Preliminares.

VIII.1 - ESPECTROFOTOMETRIA NO SISTEMA IODO/IODETO

Na literatura consultada sobre o estudo da formação de complexos no sistema iodo/iodeto, relativamente poucos são os trabalhos que utilizam o método espectrofotométrico para a determinação de constantes^{11,45-47,53}.

A espécie I_3^- , considerando ser a única existente em equilíbrio, apresenta duas intensas bandas de absorção; uma em torno de 350 nm e outra em torno de 288 nm, com absortividades molares bastante elevadas, da ordem de 10^4 em ambos os comprimentos de onda^{11,45,46,53} o que permite efetuar estudos em baixas concentrações dos reagentes.

Por outro lado, o método fica restrito apenas ao estudo das espécies mononucleares, pois a utilização de concentrações elevadas (região de predominância das binucleares) provoca uma absorção além do limite máximo aconselhável para estudos desta natureza, por mais que utilizemos caminho ótico inferior a 1 cm.

Além disso, o íon iodeto - em concentrações elevadas - é oxidado a iodo por ação da luz (especialmente na

região do ultra violeta), formando I_3^- e outras espécies.

Pensamos então em efetuar um estudo espectrofotométrico do sistema, em baixas concentrações dos reagentes, para determinar as constantes de formação das espécies I_3^- e I_4^{2-} e suas absortividades molares.

Para este fim, procuramos inicialmente verificar as condições em que este estudo poderia ser efetuado.

Do mesmo modo que para as medidas potenciométricas, o meio foi tamponado com solução de ácido acético/acetato de sódio e a força iônica mantida em 1,0 M com solução de perclorato de sódio.

As soluções de iodeto e de perclorato + tampão não apresentam bandas de absorção na região de 750 a 270 nm (Figura VIII.1).

As soluções de iodo, ao contrário, apresentam três bandas de absorção em torno de 463, 350 e 286 nm (Figura VIII.1).

As soluções contendo iodo, tampão, perclorato e iodeto, ou seja, as soluções contendo os complexos, apresentam duas bandas de absorção em torno de 350 e 285 nm, cujas intensidades aumentam com o aumento da concentração de iodeto (Figura VIII.2). Verificamos então que o iodo absorve na mesma região do complexo.

Partindo do princípio de que as condições mais favoráveis de medidas espectrofotométricas são aquelas em que apenas os complexos formados absorvem, procuramos en-

FIGURA VIII.1 - Espectros de absorção:

- (a) tampão HAc 0,1 M/NaAc 0,01 M + NaClO_4
- (b) iodeto $4,8 \times 10^{-4}$ M + solução (a)
- (c) iodeto $1,0 \times 10^{-2}$ M + solução (a)
- (d) iodo $2,2 \times 10^{-4}$ M + solução (a)

FIGURA VIII.2 - Espectros de absorção do iodo e do sistema I_2/I^- :
(a) iodo $4,96 \times 10^{-5}$ M + tampão HAc 0,1 M/NaAc 0,01 M + $NaClO_4$.
(b) iodeto $2,4 \times 10^{-4}$ M + solução (a)
(c) iodeto $1,2 \times 10^{-3}$ M + solução (a)

contrar uma concentração de iodo tal que sua interferência fosse mínima (Figura VIII.2).

Quando apenas uma espécie complexa absorve, o cálculo da sua constante de formação é bastante simples, mas no presente sistema, onde ocorre a formação de duas espécies e a segunda é muito mais fraca que a primeira ($\beta_1 > \beta_2$), a situação é bem mais complicada, principalmente se os valores dos coeficientes de extinção molar das duas espécies forem muito próximos.

Mesmo neste caso o cálculo das constantes ainda seria simples, se houvesse a possibilidade da utilização do método de McCONNEL e DAVIDSON¹⁷¹, o qual consiste em efetuar medidas de absorbância de várias soluções onde a relação C_M/C_X seja elevada (pelo menos igual a 10), para garantir a formação apenas da primeira espécie complexa (MX). Desse modo, determina-se os valores de β_1 e ϵ_1 . Posteriormente, seriam efetuadas medidas em condições de existência das duas espécies tendo-se apenas dois outros valores a determinar (β_2 e ϵ_2).

No entanto, para o sistema iodo/iodeto essa sistemática não é aplicável, tendo em vista a formação das espécies polinucleares.

YATSIMIRSKII¹⁷² propôs um método de cálculo que permite encontrar os valores das constantes de formação e as características espectrais para sistemas com várias espécies complexas, conforme descrito a seguir.

Após obtidos os valores de absorbância (A)

das soluções contendo os complexos MX_i , para várias concentrações do ligante (X), é possível calcular valores das absorptividades molares médias ($\bar{\epsilon}$) através da equação:

$$\bar{\epsilon} = \frac{A}{C_M \cdot \ell} \quad , \quad (\text{VIII.1})$$

onde C_M é a concentração analítica do íon metálico e ℓ o caminho ótico.

De acordo com a lei de BOUGUER-LAMBERT-BEER, as absorptividades das soluções podem ser expressas pela equação

$$\frac{A}{\ell} = \epsilon_0 [M] + \epsilon_1 [MX] + \dots + \epsilon_n [MX_n] \quad (\text{VIII.2})$$

Combinando-se a equação do balanço de massa

$$C_M = [M] + [MX] + \dots + [MX_n] \quad (\text{VIII.3})$$

com as equações VIII.1 e VIII.2, obtém-se:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_1 \beta_1 [X] + \dots + \epsilon_n \beta_n [X]^n}{1 + \beta_1 [X] + \dots + \beta_n [X]^n} \quad (\text{VIII.4})$$

Subtraindo-se ϵ_0 de ambos os lados da Equação VIII.4, resulta:

$$\Delta \bar{\epsilon} = \frac{\Delta \epsilon_1 \beta_1 [X] + \dots + \Delta \epsilon_n \beta_n [X]^n}{1 + \beta_1 [X] + \dots + \beta_n [X]^n} \quad (\text{VIII.5})$$

onde $\Delta\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon} - \epsilon_0$; $\Delta\epsilon_1 = \epsilon_1 - \epsilon_0$; $\Delta\epsilon_n = \epsilon_n - \epsilon_0$.

Tem-se, deste modo, para cada medida de absorbância, uma equação do tipo VIII.5.

A solução proposta por YATSIMIRSKII para resolver essas equações consiste no tratamento de uma série de funções auxiliares.

A função auxiliar mais simples é dada pela expressão:

$$f_1 = \frac{\Delta\bar{\epsilon}}{[X]} \quad (\text{VIII.6})$$

Substituindo esta equação na Eq. VIII.5

$$f_1 = \frac{\Delta\epsilon_1\beta_1 + \Delta\epsilon_2\beta_2[X] + \dots + \Delta\epsilon_n\beta_n[X]^{n-1}}{1 + \beta_1[X] + \dots + \beta_n[X]^n} \quad (\text{VIII.7})$$

A extrapolação gráfica desta função f_1 vs. $[X]$, para $[X] = 0$ fornece

$$\lim_{[X] \rightarrow 0} f_1 = a_1 = \Delta\epsilon_1\beta_1 \quad (\text{VIII.8})$$

Uma segunda função auxiliar pode ser encontrada:

$$f_2 = \frac{f_1 - a_1}{[X]} \quad (\text{VIII.9})$$

A extrapolação, para $[X] = 0$, desta função

fornece o seguinte valor:

$$\lim_{[X] \rightarrow 0} f_2 = a_2 = \Delta \epsilon_2 \beta_2 - \Delta \epsilon_1 \beta_1^2 \quad (\text{VIII.10})$$

Deste modo, n funções auxiliares podem ser obtidas

$$f_i = \frac{f_{i-1} - a_{i-1}}{[X]}, \quad (\text{VIII.11})$$

e, conseqüentemente, n equações.

No entanto, para resolver o sistema, são necessárias 2n equações, já que além das constantes β_i , os valores de ϵ_i também precisam ser determinados.

As outras equações podem ser encontradas introduzindo-se uma nova variável y :

$$y = \frac{1}{[X]} \quad (\text{VIII.12})$$

Dividindo-se o numerador e o denominador do lado direito da equação VIII.5 por $[X]^n$ obtem-se, após substituição na eq. VIII.12,

$$\Delta \bar{\epsilon} = \frac{\Delta \epsilon_n \beta_n + \Delta \epsilon_{n-1} \beta_{n-1} y + \dots + \Delta \epsilon_1 \beta_1 y^{n-1}}{\beta_n + \beta_{n-1} y + \dots + \beta_1 y^{n-1} + y^n} \quad (\text{VIII.13})$$

A extrapolação de $\Delta \bar{\epsilon}$ para $y = 0$, fornece

$$\lim_{y \rightarrow 0} \Delta \bar{\epsilon} = b_1 = \Delta \epsilon_n \quad (\text{VIII.14.a})$$

Outra função auxiliar $\bar{\epsilon}$ é obtida da seguinte maneira:

$$\psi_1 = \frac{\Delta \bar{\epsilon} - b_1}{y} \quad (\text{VIII.15})$$

O limite de ψ_1 para $y \rightarrow 0$ é:

$$\lim_{y \rightarrow 0} \psi_1 = b_2 = (\Delta \epsilon_{n-1} - \Delta \epsilon_n) \frac{\beta_{n-1}}{\beta_n} \quad (\text{VIII.16})$$

De maneira análoga a anterior podem ser obtidas as funções $\psi_2, \psi_3, \dots, \psi_{n-1}$, tendo-se deste modo as 2n equações necessárias à resolução do sistema.

Assim, para um sistema constituído de duas espécies, são obtidas as equações:

$$a_1 = \Delta \epsilon_1 \beta_1 \quad (\text{VIII.8})$$

$$a_2 = \Delta \epsilon_2 \beta_2 - \Delta \epsilon_1 \beta_1^2 \quad (\text{VIII.10})$$

$$b_1 = \Delta \epsilon_2 \quad (\text{VIII.14.b})$$

$$b_2 = (\Delta \epsilon_1 - \Delta \epsilon_2) \frac{\beta_1}{\beta_2} \quad (\text{VIII.16.b})$$

Efetuamos, então, uma série de medidas de absorvância em soluções contendo iodo $\sim 5 \times 10^{-5}$ M e iodeto

em concentrações que variaram de $1,2 \times 10^{-4}$ M a 0,1 M, em $\lambda = 350$ nm.

Os resultados obtidos (Tabela VIII.1) foram tratados pelo método de YATSIMIRSKII.

As extrapolações gráficas (difíceis de serem efetuadas) forneceram os seguintes resultados:

$$a_1 = \Delta\epsilon_1 \cdot \beta_1 \simeq 1,9 \times 10^7$$

$$a_2 = \Delta\epsilon_2 \cdot \beta_2 - \Delta\epsilon_1 \beta_1^2 \simeq - 1,2 \times 10^{10}$$

$$b_1 = \Delta\epsilon_2 \simeq 2,7 \times 10^4$$

$$b_2 = (\Delta\epsilon_1 - \Delta\epsilon_2) \frac{\beta_1}{\beta_2} \simeq - 45$$

Com esses resultados obtemos:

$$\beta_1 = 214 \quad ; \quad \Delta\epsilon_1 = 8,9 \times 10^4$$

$$\beta_2 = - 2,9 \times 10^5 \quad ; \quad \Delta\epsilon_2 = 2,7 \times 10^4$$

Encontramos um valor muito baixo para β_1 e negativo para β_2 .

Considerando que existe apenas a espécie I_3^- necessitamos apenas das equações VIII.8 e VIII.14.a, a qual assume a forma

$$b_1 = \Delta\epsilon_1 \quad , \quad (\text{VIII.14.c})$$

TABELA VIII.1 - Valores das funções auxiliares de YATSIMIRSKII obtidos através de medidas de absorvância no sistema iodo/iodeto(*). $C_{I_2} = 4,985 \times 10^{-5} \text{ M}$, $I = 1,0 \text{ M}$, $\lambda = 350 \text{ nm}$.

$C_{I^-} \text{ (mM)}$	A	$\Delta\bar{\epsilon} \times 10^{-3}$	$f_1 \times 10^{-5}$	$-f_2 \times 10^{-8}$	$y \times 10^{-1}$	$-\phi_1$
0,120	0,108	2,166	180,5	103,9	833,3	3,004
0,160	0,140	2,808	175,5	109,3	625,0	3,903
0,200	0,171	3,430	171,5	107,5	500,0	4,754
0,240	0,197	3,952	164,7	118,1	416,7	5,580
0,420	0,310	6,218	148,1	107,0	238,1	8,812
0,540	0,372	7,462	138,2	101,5	185,2	10,66
0,700	0,438	8,786	125,5	96,41	142,9	12,89
0,860	0,502	10,07	117,1	88,27	116,3	14,73
1,00	0,553	11,09	110,9	82,07	100,0	16,11
1,20	0,602	12,08	100,6	76,98	83,33	18,15
1,50	0,674	13,52	90,13	68,58	66,67	20,52
2,00	0,796	15,97	79,84	56,58	50,00	22,47
3,00	0,912	18,29	60,98	44,01	33,33	26,72
5,00	1,046	20,98	41,96	30,21	20,00	31,09
10,0	1,170	23,47	23,47	16,95	10,00	37,31
20,0	1,258	25,24	12,62	9,019	5,000	39,30
30,0	1,296	25,60	8,666	6,145	3,333	36,09
40,0	1,316	26,40	6,600	4,660	2,500	32,08
50,0	1,316	26,40	5,280	3,754	2,000	40,10
100	1,336	26,80	2,680	1,903	1,000	40,10

(*) Para as soluções onde $C_{I^-} \leq 1,2 \text{ mM}$ utilizamos caminho ótico de 1,000 cm e para as soluções onde $C_{I^-} \geq 1,5 \text{ mM}$ utilizamos caminho ótico de 0,500 cm sendo os valores das absorvâncias convertidos para 1,000 cm.

e dos resultados encontrados de $a_1 (1,9 \times 10^7)$ e $b_1 (2,7 \times 10^4)$. Assim, o valor encontrado para β_1 é:

$$\beta_1 = 704 \text{ M}^{-1}$$

Ambos os resultados ($\beta_1 = 704$ e $\epsilon_1 = 2,7 \times 10^4$) estão muito próximos daqueles existentes na literatura. Cabe mencionar, no entanto, que estes resultados espectrofotométricos não invalidam a existência da espécie I_4^{2-} . O que podemos dizer é que o método espectrofotométrico não tem condições de precisão e exatidão capazes de resolver o sistema, o que não ocorre com o método potenciométrico. Os dados experimentais satisfazem bem à simplificação de uma única espécie e, portanto, à existência de apenas um valor de ϵ . De fato, este valor de β_1 está também coerente com o encontrado por medidas de solubilidade de iodo em soluções de iodeto, quando adotamos a simplificação de existência de apenas I_3^- . Entretanto, o tratamento rigoroso dos dados leva, como foi visto, a evidências de outras espécies (PARTE V).

No presente caso caberia apenas, para fins analíticos, verificar a lei de BOUGUER-LAMBERT-BEER em diversos comprimentos de onda. Eventuais desvios poderiam ser causados por formação de espécies binucleares. Este sistema iodo/iodeto poderia servir como método muito sensível para determinação de cargas envolvidas em processos coulométricos. Para este fim poderia ser feito um diagrama linear (ou não) entre a carga e a absorbância.

VIII.2 - SOLUBILIDADE DE IODO EM SOLUÇÕES DE OUTROS HALETOS

Ao determinarmos a solubilidade do iodo em soluções dos demais haletos (F^- , Cl^- e Br^-) encontramos os resultados contidos na Tabela VIII.2.

TABELA VIII.2 - Solubilidade do iodo em soluções de F^- , Cl^- e Br^- .

Meio (0,5 M)	Solubilidade do Iodo (mM)
NaF + $HClO_4$ 1,0 mM	1,068
NaCl	2,129
NaBr	8,495

Observamos que esta solubilidade decresce no sentido I^- , Br^- , Cl^- e F^- . Em soluções de fluoreto houve, inclusive, um pequeno decréscimo deste valor em relação ao da solubilidade do iodo em água (1,08 mM), embora isto possa ser simplesmente um efeito "salting-out", resultante da força iônica. CARTER e HOSKINS¹⁷³ já haviam observado que, em soluções de fluoreto, a solubilidade do iodo decresce com o período de agitação. Entretanto a solubilidade por nós observada sob agitação por 1 hora ou 1 hora e 15 minutos não apresentou diferença maior que a prevista pelo erro experimental dessas determinações.

Por outro lado, observamos que nas soluções

de brometo existe um aumento considerável (em relação à da água) na solubilidade do iodo, sendo cerca de oito vezes mais alta.

Fazendo analogia com o que ocorre em soluções de iodeto, este aumento de solubilidade pode ser devido à formação, pelo menos, da espécie I_2Br^- , a qual já foi observada através de estudos espectrofotométricos¹⁷⁴⁻¹⁷⁹ e de solubilidade^{173,180,181}.

Inicialmente tentamos efetuar os estudos através de medidas potenciométricas em soluções contendo iodo 0,5 mM, iodeto 1,0 mM e brometo em concentrações variáveis (0,02 a 0,8 M) mas, além de os valores dos potenciais medidos serem bastante instáveis, haveria a possibilidade de formação de complexos mistos.

Assim, efetuamos medidas de solubilidade, saturando de iodo soluções de brometo, na ausência de íons iodeto.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela VIII.3.

A concentração total de iodo, na hipótese de coordenação de apenas uma molécula de iodo, é dada pela expressão:

$$C_{I_2} = [I_2] + \sum_{i=1}^N [I_2Br_i^{-}] \quad (VIII.17.a)$$

$$C_{I_2} = [I_2] + \sum_{i=1}^N \beta_i [I_2] [Br^-]^i \quad (VIII.17.b)$$

TABELA VIII.3 - Solubilidade do iodo em soluções de Brometo, tamponadas com solução de HAc 0,1 M/NaAc 0,01 M. $[I_2] = k_0 = 1,08 \times 10^{-3}$ M, I = 1,0 M.

C_{Br^-} (M)	C_{I_2} (mM)
0,100	2,380
0,200	3,872
0,300	5,485
0,400	6,917
0,500	8,389
0,600	9,922
0,704	11,13
0,800	12,83
0,904	14,22
1,000	15,65

O gráfico C_{I_2} vs. C_{Br^-} (Figura VIII.3) é uma reta, o que indica a existência de uma única espécie pois:

$$C_{I_2} = [I_2] + \beta_1 [I_2] [Br^-] \quad (VIII.17.c)$$

A regressão linear dos dados C_{I_2} vs. $[Br^-]$ forneceu os seguintes resultados:

$$\text{coeficiente linear} = 1,02 \times 10^{-3}$$

$$\text{coeficiente angular} = 1,47 \times 10^{-2}$$

$$r^2 = 0,9997$$

Como intersecção deveríamos ter obtido o valor de k_0 ($1,08 \times 10^{-3}$) e, no entanto, o valor obtido foi $1,02 \times 10^{-3}$ (5,6% de desvio). Mesmo assim, para cálculo do valor de β_1 , utilizamos o valor de k_0 experimental anteriormente obtido. Assim:

$$\text{inclinação} = \beta_1 [I_2] = \beta_1 k_0 = 1,47 \times 10^{-2}, \text{ então}$$

$$\beta_1 = 13,6 \text{ M}^{-1}$$

A correção nos valores de C_{Br^-} para $[Br^-]$ demonstrou uma variação muito pequena de modo que não houve necessidade de corrigirmos o valor de β_1 encontrado.

BELL e BUCKLEY¹⁷⁶ não observaram uma relação linear entre os valores de solubilidade de iodo e a concentração de brometo, tanto para brometo de potássio quanto

FIGURA VIII.3 - Solubilidade do iodo em soluções de brometo de sódio $[I_2]=k_0=1,08$ mM, $I=1,0$ M.

para brometo de sódio (Figura VIII.4), observando inclusive uma diferença acentuada no comportamento dependendo do sal usado. Para as soluções de brometo de sódio a solubilidade do iodo aumenta, passando por um máximo em torno de $C_{Br^-} = 5 \text{ M}$, para em seguida sofrer um decréscimo.

Nos nossos experimentos, observamos uma relação linear entre C_{I_2} e C_{Br^-} mas a concentração máxima de brometo utilizada foi apenas um pouco superior à mínima empregada por BELL e BUCKLEY. Além do mais o presente trabalho foi efetuado em condições de força iônica constante. Em força iônica variável um crescente efeito "salting-out" se opõe ao aumento da solubilidade do iodo em brometo.

Por outro lado, não podemos eliminar a hipótese de formação da espécie I_4Br^- ($2I_2.Br^-$) proposta por LAMER e LEWINSHON¹⁷⁵, pois se admitirmos a formação dessa espécie a equação VIII.17.c assume a forma

$$C_{I_2} = [I_2] + (\beta_{1,1}[I_2] + 2\beta_{2,1}[I_2]^2)[Br^-] , \quad (\text{VIII.18})$$

a qual também representa uma equação de reta cuja inclinação (considerando $[I_2] = k_0$) corresponde a:

$$\beta_{1,1}k_0 + 2\beta_{2,1}k_0^2 , \quad (\text{VIII.19})$$

ao invés de $\beta_{1,1}k_0$, simplesmente.

No entanto, apenas com os dados que dispomos, nada pode ser afirmado com respeito aos valores das cons

FIGURA VIII.4 - Solubilidade do iodo em soluções de KBr e NaBr¹⁸⁰.

tantes de formação dessas espécies.

O presente estudo para ser elucidativo deverá ser, obviamente, mais completo, cobrindo ampla faixa de variação de ligante.

VIII.3 - OUTRA POSSIBILIDADE DE ESTUDOS NO SISTEMA IODO/IODETO

Como pode ser observado, a combinação das medidas de solubilidade do iodo com as de potencial facilitou bastante o tratamento dos dados experimentais, já que possibilitou o acesso aos valores das concentrações de iodo e de iodeto de equilíbrio, no meio heterogêneo.

Por outro lado, essa condição de $[I_2] = k_0 = \text{constante}$ implica na perda de um grau de liberdade, impossibilitando que se chegue, com maior segurança, aos valores das constantes de formação das espécies I_5^- , I_7^- e I_9^- . Para este fim precisamos recorrer à hipótese da existência de uma linearidade entre $\log K_i$ e i (PARTE VII).

A situação teria sido bem diferente se a concentração de iodo de equilíbrio variasse, em toda a série de medidas, quando então teríamos uma variável a mais a ser manipulada.

Assim, seria conveniente efetuarem-se medidas em meio homogêneo, onde a concentração de iodo não fosse constante mas que pudesse, de alguma maneira, ser determina-

da, pois, quando existe a formação das espécies polinucleares, o consumo tanto de iodo quanto de iodeto é muito elevado, provocando uma diferença muito grande entre as concentrações analíticas e as de equilíbrio, de modo que seria inviável o tratamento dos dados por aproximações sucessivas.

A concentração de iodo de equilíbrio poderia, por exemplo, ser determinada por medida de distribuição entre duas fases (aquosa e orgânica). A concentração de iodo na fase orgânica (tetracloreto de carbono ou clorofórmio) deve ser diretamente proporcional a $[I_2]$. Esta medida de $[I_2]$ combinada com medidas potenciométricas da razão $[I_2]/[I^-]^2$ poderia levar a $[I^-]$ possibilitando a análise do sistema em condições de $[I_2]$ variável.

P A R T E IX

Parte Experimental.

IX.1 - REAGENTES E SOLUÇÕES

1. Iodeto de Sódio

A solução estoque de iodeto de sódio 2 M foi preparada por pesagem do reagente (Merck) e diluição apropriada. Sua padronização foi efetuada potenciometricamente com solução de permanganato de potássio padronizada, utilizando eletrodo de platina como indicador e, como eletrodo de referência, o de calomelano saturado. A água usada para preparação da solução era recentemente fervida e resfriada e a solução acondicionada em frasco escuro, ao abrigo da luz. Sempre que a solução era usada, antes de vedar o frasco, passava-se uma corrente de nitrogênio para eliminar oxigênio e prevenir a oxidação do iodeto a iodo.

2. Iodo

Durante as determinações de solubilidade foi utilizado o iodo ressublimado Merck. As soluções de iodo utilizadas nas determinações em meio homogêneo foram obtidas por dissolução deste reagente em água recentemente fer-

vida e resfriada, sob agitação a 25° , durante o período de 1 hora. A solução saturada, após filtração era transferida para uma bureta de zero automático da Fisher, e padronizada com solução padrão de tiosulfato de sódio (titulação biamperométrica), pouco tempo antes do uso.

3. Perclorato de Sódio

O sal (Merck) foi recristalizado dissolvendo-o em água e, após filtração em funil de placa porosa, a solução foi evaporada em banho-maria até atingir super-saturação. A solução super-saturada foi deixada em repouso à temperatura ambiente, durante 24 horas, quando ocorreu a recristalização do sal. Após filtração em funil de placa porosa o sal foi recolhido em cápsula de porcelana e deixado em dessecador por mais 24 horas.

Com o sal seco (em estufa a $100-110^{\circ}\text{C}$) foi preparada a solução estoque a $\sim 7\text{ M}$, a qual foi padronizada gravimetricamente¹⁸² e utilizada para manter a força iônica em $1,0\text{ M}$ em todos os experimentos.

4. Tampão ácido acético/acetato de Sódio (pH $\sim 3,76$)

A solução-tampão estoque foi preparada na proporção 10:1 (ácido acético 1 M /acetato de sódio $0,1\text{ M}$), utilizando-se ambos os reagentes da Merck. Esta solução (diluída 10 vezes) foi usada para manter o pH das soluções de trabalho na região ácida, evitando-se desse modo a hidrólise do iodo.

5. Tiossulfato de Sódio

A solução ~ 0,1 N foi preparada por pesagem da quantidade apropriada do sal (Merck), usando-se água recentemente fervida e resfriada, e acondicionada em frasco escuro, adicionando-se clorofórmio para evitar ação bactericida. A padronização foi efetuada através de iodato de potássio¹⁸³ pouco tempo antes do uso.

6. Amido

A suspensão ~ 1% foi obtida, para uso imediato, dissolvendo-se a quantidade apropriada de amido solúvel (Merck) em pequena quantidade de água e, após obtida uma pasta, adicionava-se mais água deixando-se ferver durante 5 minutos. Após resfriamento filtrava-se através de algodão. A suspensão de amido (2 ml) foi utilizada como indicador nas titulações com tiossulfato.

7. Brometo de Sódio

A solução estoque foi preparada com o sal (Backer), após três recristalizações sucessivas¹⁸², e padronizada volumetricamente com nitrato de prata e tiocianato de amônio¹⁸⁴.

IX.2 - INSTRUMENTAÇÃO

Neste capítulo serão apresentadas as especificações apenas dos principais instrumentos utilizados no desenvolvimento dos trabalhos:

1. Coulômetro Metrohm Herisau, modelo E211A, calibrado com uma resistência padrão de 100,000 Ω .
2. Potenciômetro digital Orion Research, modelo 801A, com precisão de $\pm 0,1$ mV.
3. Polarógrafo Sargent, modelo III, para as titulações biamperométricas.
4. Eletrodos:
 - a) Platina combinado com Ag/AgCl em cloreto de sódio 3,0 M, Metrohm Herisau, modelo EA 217, para as medidas potenciométricas;
 - b) Redes de Platina (ϕ 3,4 cm e ϕ 1,2 cm), para produção coulométrica de iodo;
 - c) Eletrodo com dois fios de platina Metrohm Herisau, modelo EA 235, para as titulações biamperométricas.
5. Buretas de pistão Metrohm de capacidades variadas.
6. Cella Metrohm, modelo EA 876-20.

7. Dispositivo utilizado para as titulações de iodo nas soluções heterogêneas:

- (a) solução saturada de iodo
(b) bureta de pistão adaptada com tubos de vidro (c) e (d) ,
com terminais em forma de capilar.
No tubo (c) foi inserida uma placa porosa de vidro sinterizado (e).
(f) alíquota da solução saturada de iodo a ser titulada.
(g) bureta contendo solução de tiossulfato de sódio.
(h) agitador magnético.

8. Espectrofotômetro Beckman, modelo DB-G, para registro dos espectros.
9. Espectrofotômetro Zeiss, modelo PM Q II, para as leituras ponto a ponto.
10. Cubas de quartzo Beckman, com caminho ótico de 1,000 e 0,500 cm, com tampas de teflon, para as medidas espectrofotométricas.

IX.3 - MÉTODOS

1. Medidas potenciométricas em meio homogêneo.

Para determinação das constantes de estabilidade das espécies mononucleares, antes de serem efetuadas as medidas de potencial o eletrodo era deixado em contato com solução de cloreto de sódio 3 M, durante um período de 1 hora, a $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, para obter-se maior estabilidade nas medidas.

As soluções de trabalho - contendo iodo 0,5 mM, iodeto em concentrações que variaram de 1,695 a 750,5 mM, tampão de ácido acético 0,1 M/acetato de sódio 0,01 M e perclorato de sódio em quantidade suficiente para ajustar a força iônica do meio para 1,0 M - eram preparadas em balões volumétricos, os quais eram envolvidos com papel aluminizado (para abrigar da luz) e parcialmente imersos em banho termos-

tatizado a $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, durante o período de 1 hora.

Estas soluções eram transferidas para a cela - mantidas sob agitação constante e termostatizadas a $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ - e as medidas de potencial eram efetuadas.

2. Medidas de solubilidade nas soluções heterogêneas.

Soluções contendo iodeto, em concentrações que variaram de 16 a 936 mM, tampão ácido acético 0,1 M/acetato de sódio 0,01 M e perclorato de sódio em quantidade suficiente para ajustar a força iônica para 1,0 M, eram preparadas e transferidas para erlenmeyers que ficavam imersos em banho termostatizado a $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ (a um nível um pouco superior ao das soluções). Um excesso de iodo era adicionado a essas soluções, de modo que ainda restasse corpo de chão após deixadas sob agitação constante, nos recipientes herméticos, por um período de 1 hora, para obtenção das soluções saturadas.

O tempo de agitação de 1 hora é superior ao mínimo necessário para se conseguir a saturação, naquela velocidade de agitação. Foi escolhido após uma série de testes efetuados da seguinte maneira:

Deixava-se agitando as soluções (para uma determinada concentração de iodeto) durante intervalos de tempo crescentes (de 15 minutos a 1 hora e meia) e, após cada intervalo, determinava-se a concentração total de iodo, por titulação com tiossulfato. O tempo de agitação em que não

mais se observou aumento no valor dessa concentração foi sempre inferior a 1 hora mas, por medida de precaução, este último foi adotado. Os testes foram efetuados tanto para a concentração mais baixa de iodeto quanto para a mais elevada.

Para verificação da influência da quantidade de fase sólida (iodo) nos resultados obtidos foram efetuadas determinações em que quantidades crescentes de iodo eram adicionadas. Não foram observadas variações na concentração total de iodo dissolvido, com a variação da quantidade de fase sólida. Essa verificação também foi efetuada para a concentração mais baixa de iodeto e para a mais alta.

As soluções saturadas obtidas eram deixadas em repouso durante 5 minutos, filtradas e uma alíquota era retirada para determinação da concentração total de iodo. Para este fim foi utilizado o dispositivo apresentado no capítulo VIII.2.

Uma outra alíquota era transferida para a cela para medida do potencial.

A determinação da concentração total de iodo foi efetuada por titulação com tiosulfato de sódio, usando amido como indicador, exceto para as concentrações mais baixas de iodeto, quando essa titulação foi feita biamperometricamente devido à concentração total de iodo ser muito baixa.

Esta mesma sistemática de trabalho foi adotada nas determinações da solubilidade do iodo nas soluções de brometo.

3. Medidas espectrofotométricas.

As soluções de trabalho - contendo iodo $4,985 \times 10^{-5}$ M, iodeto em concentrações que variaram de $1,2 \times 10^{-4}$ a 0,1 M, tampão ácido acético 0,1 M/acetato de sódio 0,01 M e perclorato de sódio em quantidade suficiente para ajustar a força iônica para 1,0 M - eram preparadas em balões volumétricos, mantidos sob o abrigo da luz, e termostatizadas a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Para efetuar as medidas espectrofotométricas as soluções eram transferidas (com auxílio de seringas hipodérmicas de vidro) para as cubas de 1,0 cm (quando as soluções apresentavam $C_{I^-} \leq 1,2$ mM) ou de 0,5 cm (quando as soluções apresentavam $C_{I^-} \geq 1,5$ mM).

A utilização das cubas de 0,5 cm se deveu ao fato de as soluções com $C_{I^-} \geq 1,5$ mM apresentarem valores de absorbância superiores à máxima aconselhável (0,65) quando se utilizava cubas de 1,0 cm. Após obtidos, esses valores de absorbância eram convertidos para caminho ótico de 1,0 cm.

Conclusões

Resumo

Abstract

Glossário

CONCLUSÕES

Este trabalho nos permitiu tirar as seguintes conclusões:

1. O tratamento das equações de $F_0(X)$, niveladas com o fator peso $f_i = F_0(X)_{\max}/F_0(X)_i$, através do procedimento por mínimos quadrados é preferível ao do agrupamento de equações simultâneas por não necessitar da divisão dos dados experimentais em grupos. Esses dados entram na calculadora em qualquer sequência. Com qualquer número de dados de "x" e "y", superior ao número de incógnitas, obtemos um sistema de equações que não depende de fatores pessoais no arranjo dos dados experimentais (PARTE III).
2. Soluções de nitrato de potássio não podem ser utilizadas como eletrólito de suporte para estudos no sistema iodo/iodeto, devido ao fato de o íon nitrato oxidar iodeto a iodo e causar instabilidade nas medidas potenciométricas (Capítulo IV.2, p. 76).
3. É possível encontrar, em primeira aproximação, o valor do potencial condicional do sistema I_2/I^- , através da extrapolação, para $C_{I^-} = 0$, da curva $E_x^{0'}$ vs. C_{I^-} . Este valor pode ser posteriormente refinado, por aproximações sucessivas, utilizando a Equação de Nernst (Capítulos IV.3 e

IV.6, pp. 84 e 92).

4. Através de medidas de potencial, em meio homogêneo, no sistema iodo/iodeto ficaram claramente evidenciadas as espécies mononucleares I_3^- e I_4^{2-} , ao invés de apenas I_3^- , embora esta última (I_4^{2-}) seja muito menos estável que a primeira ($\beta_{1,1} > \beta_{1,2}$). O valor encontrado para a constante de formação da espécie I_3^- foi inferior àqueles existentes na literatura (PARTE IV).
5. A combinação das medidas potenciométricas da relação $[I_2]/[I^-]^2$ com a medida da solubilidade do iodo em água permitiu um fácil acesso aos valores de $[I^-]$ (Capítulo IV.3, p. 84).
6. O estudo em meio heterogêneo, através de medidas de potencial e de solubilidade no sistema iodo/iodeto, forneceu evidências da formação de espécies polinucleares. Nestas condições de saturação a concentração de iodo de equilíbrio é constante, desde a situação de saturação de iodo na ausência de íons iodeto até para a saturação em elevada concentração de íons iodeto. Deste modo $[I_2] = k_0 =$ solubilidade de iodo em água (Capítulo V.4, p. 105).
7. O tratamento inicial dos dados obtidos em meio heterogêneo levou à conclusão da existência das espécies binucleares I_5^- e I_6^{2-} . A hipótese de formação de apenas I_3^- e I_6^{2-} levou ao resultado da constante de formação da espécie I_3^-

comparável aos da literatura, o que justifica a diferença encontrada quando dos estudos em meio homogêneo (Capítulo V.4, p. 105 e Capítulo V.5, p. 122).

8. A análise mais rigorosa da relação $K_{S,1}/K_{S,3}$ obtida experimentalmente (Capítulo VII.1, p. 153), juntamente com os resultados experimentais de uma inusitada função $\bar{n}'$ (Capítulo VII.2, p. 154), permitiu a constatação da existência, além de I_5^- , de outras espécies com coordenação de mais de uma molécula de iodo com um íon iodeto: I_7^- e I_9^- (Capítulo VII.3, p. 159).
9. O cálculo dos valores das constantes de formação das espécies I_5^- , I_7^- e I_9^- foi efetuado utilizando o princípio da linearidade entre $\log K_i$ e i . Os valores das constantes encontrados estão coerentes com duas diferentes funções referentes aos sistemas homogêneo e heterogêneo (Capítulo VII.3, p. 159).
10. As espécies que predominam no equilíbrio heterogêneo são I_3^- , I_5^- e I_6^{2-} (Figura VII.3, p. 176).
11. Dos diversos equilíbrios de adição, cabe mencionar que a afinidade de uma molécula de iodo para o íon I_3^- é bem maior que a afinidade deste íon para o íon I^- , certamente devido a problemas eletrostáticos. Entretanto, a afinidade do iodo para a espécie bicarregada I_4^{2-} é particularmente alta, para formar I_6^{2-} , mas a adição posterior de mais uma mo

lêcula de iodo não foi observada, o que poderá servir de base para especulações sobre a estrutura desses complexos (Figura VII.2, p. 175).

12. A formação de I_6^{2-} pode ser considerada como resultante da dimerização do íon I_3^- . Entretanto, o trímero $(I_3^-)_3$, ou I_9^{3-} , não se forma, excluindo tendências de ocorrer o fenômeno de auto-associação indefinida como ocorre com íons orgânicos (Capítulo VII.5, p. 169).
13. A obtenção dos valores das constantes de formação de todas as espécies componentes do sistema (I_3^- , I_4^{2-} , I_5^- , I_7^- e I_6^{2-}) possibilitou a construção de um nomograma (Figura VII.4, p. 178) de grande utilidade prática para trabalhos envolvendo as espécies complexas do sistema iodo/iodeto (Capítulo VII.6, p. 171).
14. Na faixa de concentração dos reagentes em que o estudo foi efetuado, não existe a formação da espécie I_8^{2-} ou de qualquer outra espécie com maior número de moléculas de iodo coordenadas com dois íons iodeto (Capítulo VII.4, p. 167).
15. O método espectrofotométrico, apesar de ser bastante sensível ao sistema iodo/iodeto, não demonstrou poder de resolução para o sistema (Capítulo VIII.1, p. 182).
16. Medidas de solubilidade do iodo em soluções de outros haletos revelaram que esta decresce no sentido I^- , Br^- , Cl^-

e F^- (Capítulo VIII.2, p. 194).

17. Através de um estudo preliminar de solubilidade do iodo em soluções de brometo ficou evidenciada a formação da espécie I_2Br^- , podendo, no entanto, haver formação de outras espécies com mais de uma molécula de iodo coordenada. Este estudo necessita, portanto, de complementação (Capítulo VIII.2, p. 194).

RESUMO

Apresentamos uma revisão bibliográfica sobre a formação de complexos no sistema iodo/iodeto.

Efetuamos uma apreciação geral sobre métodos de cálculo de constantes de equilíbrio em sistemas mononucleares, incluindo os métodos desenvolvidos neste Instituto de Química.

Desenvolvemos uma sistemática de cálculo de constantes de equilíbrio de complexos mononucleares, baseada no princípio dos mínimos quadrados, a qual é um aperfeiçoamento de uma sistemática anteriormente proposta pelo grupo de trabalho.

Estudamos o sistema iodo/iodeto em meio homogêneo, através de medidas de potencial, evidenciando duas espécies mononucleares, I_3^- e I_4^{2-} , com as seguintes constantes de formação, obtidas a 25°C, e condições de força iônica 1,0 M, mantida com perclorato de sódio:

$$\beta_{1,1} = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} = 403 \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_{1,2} = \frac{[I_4^{2-}]}{[I_2][I^-]^2} = 115 \text{ M}^{-2}$$

Efetuamos estudos em meio heterogêneo, na

mesma temperatura e condições de força iônica, com a fase sólida em equilíbrio com íons iodeto. Através de medidas de potencial e de solubilidade, evidenciamos quatro espécies binucleares: I_5^- , I_7^- , I_9^- e I_6^{2-} .

Combinando os dados obtidos em meio homogêneo e em meio heterogêneo obtivemos os valores das constantes de formação dessas espécies binucleares:

$$\beta_{2,1} = \frac{[I_5^-]}{[I_2]^2 [I^-]} = 9 \times 10^4 \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_{3,1} = \frac{[I_7^-]}{[I_2]^3 [I^-]} = 1 \times 10^7 \text{ M}^{-3}$$

$$\beta_{4,1} = \frac{[I_9^-]}{[I_2]^4 [I^-]} = 8 \times 10^8 \text{ M}^{-4}$$

$$\beta_{2,2} = \frac{[I_6^{2-}]}{[I_2]^2 [I^-]^2} = 9 \times 10^5 \text{ M}^{-3}$$

A obtenção desses valores envolveu uma série de recursos de cálculo, processos de ensaio e erro e considerações de diversas hipóteses de tratamento de dados.

Foram considerados outros equilíbrios correlatos e ainda perspectivas de trabalhos futuros.

Medidas de solubilidade de iodo em soluções de brometo levaram à evidência da espécie I_2Br^- .

ABSTRACT

A bibliographic review on complex formation at the iodine/iodide system is presented.

An outline and discussion about calculation of equilibrium constant was considered, including those methods developed at this Chemistry Institute.

A systematic approach to calculate equilibrium constants from potentiometric data was developed, on basis of the use of the least square treatment of data. This procedure is an extension of former studies in this group of work.

The iodine/iodide system was studied in a homogenous aqueous medium, at 25,0°C, and ionic strength 1,0 M, held with NaClO₄. The following final results were obtained, for the constants of the mononuclear species:

$$\beta_{1,1} = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} = 403 \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_{1,2} = \frac{[I_4^{2-}]}{[I_2][I^-]^2} = 115 \text{ M}^{-2}$$

A series of measurements were carried out in a heterogeneous medium where solid iodine was in equilibrium with iodide ions in the working solutions. The combination

of such solubility data with the potentiometric ones lead to evaluate the presence of the following binuclear species: I_5^- , I_7^- , I_9^- e I_6^{2-} . The following formation constant were determined at the conditions above mentioned:

$$\beta_{2,1} = \frac{[I_5^-]}{[I_2]^2 [I^-]} = 9 \times 10^4 \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_{3,1} = \frac{[I_7^-]}{[I_2]^3 [I^-]} = 1 \times 10^7 \text{ M}^{-3}$$

$$\beta_{4,1} = \frac{[I_9^-]}{[I_2]^4 [I^-]} = 8 \times 10^8 \text{ M}^{-4}$$

$$\beta_{2,2} = \frac{[I_6^{2-}]}{[I_2]^2 [I^-]^2} = 9 \times 10^5 \text{ M}^{-3}$$

To obtain this formation constant several strategies were used as to solve a cumbersome puzzle, with several hypothesis being worked out and checked.

Other related equilibria were considered as well as prospect for future work.

Measurements of the solubility of iodine in bromide solutions lead to evidence of I_2Br^- specie.

GLOSSÁRIO DE ABREVIações E SÍMBOLOS

A	absorbância
$\text{\AA}$	Angstrom
Ac	acetato
antilog	antilogarítmo de base 10
α_0	fração da espécie central de coordenação (M^{n+} ou I_2) no equilíbrio de formação de espécies mononucleares
$\alpha_{0,0}$	fração de iodo no equilíbrio heterogêneo de formação de espécies polinucleares
α_n	fração das espécies mononucleares no equilíbrio homogêneo
$\alpha_{m,n}$	fração das espécies com coordenação de <u>m</u> moléculas de iodo com <u>n</u> íons iodeto, no equilíbrio heterogêneo
b _i	índice que indica espécies binucleares
β_i	constante global de formação do complexo com <u>i</u> ligantes
$\beta_{m,n}$	constante global de formação de espécies com <u>m</u> moléculas de iodo e <u>n</u> íons iodeto coordenados
C	concentração analítica em mols/l
C'	concentração analítica da qual foi subtraída a contribuição das espécies mononucleares

[]	concentração molar de equilíbrio
calc.	índice indicando valor calculado
d	desvio entre o valor experimental e o calculado
Δ	variação de
$\Delta E_{x,s}^{0'}$	variação de $E_s^{0'}$ para $E_x^{0'}$
∂	derivada parcial
e	base dos logaritmos neperianos
E	potencial
$E^{0'}$	potencial condicional padrão
exp	expoente de base <u>e</u>
exp.	índice indicando valor experimental
$E_{1/2}$	potencial de meia onda
$E_s^{0'}$	potencial condicional do sistema em meio não complexante
Et_4N^+	etilamina
$E_x^{0'}$	potencial condicional do sistema em meio complexante
ϵ	absortividade molar, em $l.mol^{-1}.cm^{-1}$
$\bar{\epsilon}$	absortividade molar média $l.mol^{-1}.cm^{-1}$
Σ	Somatório

F	constante de Faraday 96485 coulombs.mol ⁻¹
f_i	fator de nivelamento ou fator peso
$F_0(X)$	grau de complexação em sistemas mononucleares (função de Fronaeus)
$F'_0(X)$	valor de $F_0(X)$ afetado de erro
$F_{0,0}(M,X)$	grau de complexação em sistemas polinucleares
$F_i(X)$	função subsidiária de Leden, correspondente a formação de complexos mononucleares
$F_{1,1}(M,X)$	função correspondente à formação das espécies I_3^- e I_6^{2-}
ϕ	função auxiliar correspondente à formação das espécies polinucleares no sistema iodo/iodeto
i	corrente ou índice indicando o número de ligantes
I	força iônica
j	índice indicando um ponto experimental particular
K_i	constante parcial de adição para a espécie complexa contendo <u>i</u> ligantes
$K_{m,n}$	constante parcial de adição para a espécie contendo <u>m</u> moléculas de iodo e <u>n</u> íons iodeto coordenados
$K_{S,i}$	$\sum m\beta_{m,n}k_o^m$ ou $\sum n\beta_{m,n}k_o^m$
k_o	constante da solubilidade do iodo em água
$k_{m,n}$	constante de equilíbrio heterogêneo para a espécie contendo <u>m</u> moléculas de iodo e <u>n</u> íons iodeto coordenados.

ℓ	caminho ótico
$\ln$	logarítmo de base e
$\log$	logarítmo de base 10
λ	comprimento de onda em nm
M	concentração molar ou íon metálico ou metal no estado de oxidação zero ou peso molecular
M^{i+}	íon metálico no estado de oxidação $i+$
m	média dos desvios
$ m $	média dos valores absolutos dos desvios
mA	miliampêres
$max.$	índice que indica o valor máximo
Me_4N^+	metilamina
$mono$	índice que indica espécies mononucleares
mV	milivolts
N	número de pontos experimentais
n	número de coordenação da última espécie complexa ou número de elétrons ou número de mols
$\bar{n}$	número médio de ligantes (função de Bjerrum)
$\bar{n}'$	número médio de ligantes correspondentes à formação de espécies com mais de uma molécula de iodo coordenada com um íon iodeto

nm	nanometro
norm.	Índice indicando valor normalizado
Q	carga elétrica
R	constante dos gases
r^2	coeficiente de determinação (mínimos quadrados)
s	segundos ou desvio padrão
S	função residual = somatório dos desvios ao quadrado
s^2	média do somatório dos quadrados dos desvios
t	tempo
T	temperatura
v	volume em mililitros
V	volts ou volume em litros
X	ligante
Z	número de elétrons envolvidos na reação de eletrodo

Apêndice

Este apêndice reúne os principais programas de cálculo utilizados no desenvolvimento da presente tese e escritos para a calculadora HP-97.

1. PROGRAMA PARA CÁLCULO DE $[I^-]$ e $[I_2]$, EM APROXIMAÇÕES SUCESSIVAS

A - LISTAGEM

001 *LBLA	021 RCL5
002 ST00	022 ÷
003 ST04	023 RCL3
004 *LBLC	024 X
005 RCL4	025 RCL0
006 RCL1	026 X≠Y
007 X	027 -
008 ST05	028 PRTX
009 ST06	029 ST04
010 1	030 *LBLD
011 ST+5	031 GSBC
012 RCL4	032 RTN
013 X^2	033 *LBLB
014 RCL2	034 RCL3
015 X	035 RCL5
016 ST+5	036 ÷
017 2	037 PRTX
018 X	038 SPC
019 ST+6	039 RTN
020 RCL6	040 R/S

B - INSTRUÇÕES

(1) Gravar o programa

(2) Dados de armazenamento:

$\beta_{1,1}$ ST0 1

$\beta_{1,2}$ ST0 2

C_{I_2} ST0 3

(3) Informar à calculadora o número de algarismos significativos

(4) Dado de entrada e comando

C_I - pressionar comando A

(5) Dados de saída:

$[I^-]$, em primeira aproximação

$[I^-]$, em segunda aproximação

$\vdots$ $\vdots$ $\vdots$
 $\vdots$ $\vdots$ $\vdots$
 $\vdots$ $\vdots$ $\vdots$

OBSERVAÇÃO: Quando houver convergência no valor de $[I^-]$, PRESSIONAR TECLA R/S.

(6) Pressionar comando B

(7) Dado de saída : $[I_2]$

2. PROGRAMA PARA OBTENÇÃO DOS SISTEMAS DE EQUAÇÕES SIMULTÂNEAS NIVELADAS V.9 e V.19 CUJAS INCÓGNITAS SÃO, RESPECTIVAMENTE $K_{S,1}$, $K_{S,3}$ e $K_{S,2}$, $K_{S,4}$

A - LISTAGEM

001 *LBLA	019 X^2
002 ST00	020 RCL4
003 R↓	021 X
004 ST01	022 ST+7
005 R↓	023 RTN
006 ST02	024 *LBLB
007 RCL3	025 DSP4
008 $X \div Y$	026 SCI
009 $\div$	027 RCL6
010 ST04	028 PRTX
011 RCL0	029 RCL7
012 X	030 PRTX
013 ST+5	031 RCL5
014 RCL1	032 PRTX
015 RCL4	033 0
016 X	034 ST05
017 ST+6	035 ST06
018 RCL1	036 ST07
	037 RTN

B - INSTRUÇÕES

(i) Obtenção do sistema de Equações V.9

(1) Gravar o programa

(2) Dado de armazenamento:

$C_{I_2, \max.}$ ST0 3

(3) Dados de Entrada e Comando

C_{I_2} pressionar tecla ENTER

$[I^-]$ pressionar tecla ENTER

C'_{I_2} pressionar comando A

OBSERVAÇÃO: Devem ser introduzidos todos os dados, C_{I_2} , $[I^-]$ e $C_{I_2}^1$ - na sequência acima - correspondentes ao primeiro grupo de equações simultâneas

(4) Pressionar Comando B

Dados de Saída: $\Sigma [I^-].fi$
 $\Sigma [I^-]^2.fi$
 $\Sigma C_{I_2}^1.fi$

(5) Repetir as instruções (3) e (4) para o segundo grupo de equações simultâneas

(ii) Obtenção do sistema de equações V.19

As instruções para obtenção desse sistema de são praticamente iguais às anteriores, modifica-se apenas os dados de armazenamento e entrada (instruções 2 e 3) que devem ser:

instrução (2): $C_{I^-},_{max.}$ STO 3

instrução (3): C_{I^-} pressionar tecla ENTER
 $[I^-]$ pressionar tecla ENTER
 $C_{I^-}^1$ pressionar Comando A

Os dados de saída são: $\Sigma [I^-].fi$
 $\Sigma [I^-]^2.fi$
 $\Sigma C_{I^-}^1.fi$

3. PROGRAMA, USANDO O PRINCÍPIO DOS MÍNIMOS QUADRADOS, PARA
OBTENÇÃO DOS SISTEMAS DE EQUAÇÕES V.11 e V.21 CUJAS IN-
CÓGNITAS SÃO, RESPECTIVAMENTE, $K_{S,1}$, $K_{S,3}$ e $K_{S,2}$, $K_{S,4}$

A - LISTAGEM

001 *LBLA	024 ST+7
002 ST00	025 RCL1
003 R↓	026 X
004 ST01	027 ST+8
005 R↓	028 RCL1
006 ST02	029 X
007 RCL3	030 ST+9
008 X↔Y	031 RTN
009 ÷	032 *LBLB
010 ST04	033 RCL7
011 X ²	034 PRTX
012 X	035 RCL8
013 RCL0	036 PRTX
014 X	037 RCL5
015 ST+5	038 PRTX
016 RCL1	039 SPC
017 X	040 RCL8
018 ST+6	041 PRTX
019 RCL4	042 RCL9
020 X ²	043 PRTX
021 RCL1	044 RCL6
022 X ²	045 PRTX
023 X	046 SPC
	047 RTN

B - INSTRUÇÕES

(i) Obtenção do sistema de equações V.11

(1) Gravar o programa

(2) Dado de armazenamento:

$C_{I_2,max}$ STO 3

(3) Dados de entrada e Comando:

$(C_{I_2})_1$ pressionar tecla ENTER
 $[I^-]_1$ pressionar tecla ENTER
 $(C_{I_2}^*)_1$ pressionar Comando A
 $\vdots$
 $\vdots$
 $\vdots$
 $C_{I_2, \max.}$ pressionar tecla ENTER
 $[I^-]_{\max.}$ pressionar tecla ENTER
 $C_{I_2, \max.}^*$ pressionar Comando A

(4) Pressionar Comando B

Dados de saída: $\Sigma [I^-]^2 \cdot fi^2$
 $\Sigma [I^-]^3 \cdot fi^3$
 $\Sigma C_{I_2}^* [I^-] \cdot fi^2$
 $\Sigma [I^-]^3 \cdot fi^2$
 $\Sigma [I^-]^4 \cdot fi^2$
 $\Sigma C_{I_2}^* [I^-]^2 \cdot fi^2$

(ii) Obtenção do sistema de Equações V.21

Para obtenção desse sistema de equações, modifica-se apenas as instruções (2) e (3):

instrução (2): $C_{I^-} \text{,max.}$ STO 3

instrução (3): $(C_{I^-})_1$ pressionar tecla ENTER
 $[I^-]_1$ pressionar tecla ENTER
 $(C_{I^-}^*)_1$ pressionar Comando A

$\vdots$
 $\vdots$
 $\vdots$

$C_{I^-},_{\max.}$ pressionar tecla ENTER
 $[I^-],_{\max.}$ pressionar tecla ENTER
 $C_{I^-}^i,_{\max.}$ pressionar Comando A

Os dados de saída são: $\Sigma [I^-]^2 . fi^2$
 $\Sigma [I^-]^3 . fi^2$
 $\Sigma C_{I^-}^i - [I^-] . fi^2$
 $\Sigma [I^-]^3 . fi^2$
 $\Sigma [I^-]^4 . fi^2$
 $\Sigma C_{I_2}^i [I^-]^2 . fi^2$

4. PROGRAMA PARA OBTENÇÃO DO FATOR f (EQ. VII.15)

A - LISTAGEM

(i) Obtenção do fator f que satisfaz a Equação VII.12
($K_{S,1}$)

001 *LBLA	024 RCL1
002 RCL1	025 4
003 X^2	026 Y^*
004 RCL2	027 RCL2
005 $\div$	028 6
006 2	029 Y^*
007 X	030 $\div$
008 RCL0	031 4
009 X^2	032 X
010 X	033 RCL0
011 ST04	034 4
012 RCL1	035 Y^*
013 RCL2	036 X
014 $\div$	037 ST+4
015 3	038 RCL2
016 Y^*	039 PRTX
017 3	040 RCL4
018 X	041 PRTX
019 RCL0	042 RCL3
020 3	043 ST+2
021 Y^*	044 SPC
022 X	045 *LBLB
023 ST+4	046 GSBA
	047 RTN

(ii) Obtenção do fator f que satisfaz a Equação VII.13
($K_{S,3}$). O programa usado para este fim é basicamente o mesmo do listado acima. Basta suprimir os passos de números 006, 007, 017, 018, 031 e 032.

B - INSTRUÇÕES

(1) Gravar o programa

(2) Dados de armazenamento:

k_0 STO 0

$\beta_{1,1}$ STO 1

$f_{inicial}$ STO 2

incremento STO 3

(3) Pressionar Comando A

(4) Dados de saída: f

$K_{S,1,calc.}$ (ou $K_{S,3,calc.}$)

OBSERVAÇÃO: A calculadora imprime vários ciclos automaticamente. Se o incremento introduzido na memória 3 for negativo, observam-se valores cada vez maiores para $K_{S,1,calc.}$ (ou $K_{S,3,calc.}$). Quando estes valores forem superiores aos de $K_{S,1}$ (ou $K_{S,3}$) experimentais PRESSIONAR TECLA R/S e passar à instrução seguinte.

(5) Introduzir na memória 2 o valor de f correspondente ao último valor de $K_{S,1,calc.}$ (ou $K_{S,3,calc.}$) inferior ao experimental

(6) Introduzir na memória 3 um incremento menor que o anterior

(7) Pressionar comando A e proceder da mesma maneira

indicada na instrução (4)

- (8) Repetir as instruções (5), (6) e (7) até obter
 $K_{S,1,calc.} = K_{S,1,exp.}$ (ou $K_{S,3,calc.} = K_{S,3,exp.}$)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS^(*)

001. P. Senise. Sobre a reação entre íons de cobalto(II) e íon azoteto. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo (1955). [Tese-doutoramento].
002. E.F.A. Neves. Estudos sobre a reação entre íons azoteto e cátions metálicos, em meio aquoso. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo (1965). [Tese-doutoramento].
003. O.E.S. Godinho. Estudos de reação de íons metálicos com íons azoteto em solução aquosa e seu aproveitamento analítico. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo (1969). [Tese-doutoramento].
004. D.W. Franco. Sobre a formação de complexos do pseudo-haleto 1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato, $CS_2N_3^-$, com íons metálicos em meio aquoso. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1972). [Tese-doutoramento].

(*) De acordo com as normas preconizadas pela INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). As abreviações dos títulos de periódicos estão de acordo com Chemical Abstracts Service Source Index, Columbus, 1975.

005. E. Oliveira. Aproveitamento analítico da reação de cobre(II)/azoteto, equilíbrios e dados termodinâmicos. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1974). [Tese-doutoramento].
006. Z.L. Santos. Estudos eletroquímicos e espectrofotométricos de complexos de cobre(II) e cobre(I). Novos procedimentos para tratamento de dados experimentais no cálculo de constantes de equilíbrio. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1980). [Tese-doutoramento].
007. L.H. Mazo. Estudos potenciométricos no sistema tiocianato/tiocianogênio. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1978). [Dissertação-mestrado].
008. H.M. Dawson, J. Chem. Soc., 79, 238 (1901).
009. G. Jones e B.B. Kaplan, J. Am. Chem. Soc., 50, 1845 (1928).
010. M.Davies e E. Gwynne, ibid., 74, 2748 (1952).
011. R.W. Ramette e R.W. Sandford, Jr., ibid., 87, 5001 (1965).
012. M.E. Baudrimont, Compt. Rend., 51, 286 (1860).
013. M. LeBlanc e A.A. Noyes, Z. Phys. Chem., 6, 385 (1890).
Apud J. Chem. Soc. 79, 238 (1901).
014. E. Paternò e A. Peratoner, Gazz. Chim. Ital., 1, 110 (1891).

015. A.A. Jakowkin, Z. Phys. Chem., 13, 359 (1894); 20, 19 (1896).
016. A.A. Noyes e J. Seidensticker, ibid., 27, 357 (1898).
017. H.M. Dawson e R. Gawler, J. Chem. Soc., 81, 524 (1902).
018. H.M. Dawson e E.E. Goodson, ibid., 85, 796 (1904).
019. D. Strömholm, J. Prakt. Chem., 67, 345 (1903).
020. H.M. Dawson, J. Chem. Soc., 93, 1308 (1908).
021. H.M. Dawson e C.G. Jackson, ibid., 2063 (1908).
022. E.W. Washburn e E.K. Stracham, J. Am. Chem. Soc., 35, 681 (1913).
023. W.C. Bray e G.M. Mackay, ibid., 32, 914 (1910).
024. Id., ibid., 1207 (1910).
025. J.H. Stern e A.A. Passchier, J. Phys. Chem., 66, 752 (1962).
026. G.A. Linhart, J. Am. Chem. Soc., 40, 158 (1918).
027. C.L. Parsons e C.F. Whittemore, ibid., 33, 1933 (1911).
028. G.H. Cheesman, D.R. Duncan e I.W. Harris, J. Chem. Soc., 837, (1940).
029. T.R. Briggs, W.F. Geigle e J.L. Eaton, J. Phys. Chem., 45, 595 (1941).

030. I.P. Gorelov e V.V. Serebrennikov, Russ. J. Phys. Chem., 1253 (1963).
031. W.C. Bray e G.M. Mackay, J. Am. Chem. Soc., 32, 1207 (1910).
032. R. Abegg e A. Hamburger, Z. Anorg. Chem., 50, 403 (1906).
033. M. Kryš, Russ. J. Inorg. Chem., 8, 278 (1963).
034. K.B. Yatsimirskii e V.P. Vasil'ev. Instability constants of complex compounds, Pergamon Press, London (1960).
035. H.W. Foote e W.C. Chalker, Am. Chem. J., 39, 561 (1908).
036. N.S. Grace, J. Chem. Soc., 594 (1931).
037. J. Lanza, An. Real Soc. Espan. Fis. Quim., 29, 221 (1931).
Apud. C.A., 25, 3133 (1931).
038. T.R. Briggs, K.H. Ballard, F.R. Alrich e J.P. Wikswo, J. Phys. Chem., 44, 325 (1940).
039. D. Peschanski, Compt. rend., 230, 85 (1950).
040. T.R. Briggs e W.F. Geigle, J. Phys. Chem., 34, 2250 (1930).
041. G. Jones, ibid., 684 (1930).
042. R.E. Gibson, ibid., 35, 698 (1931).
043. J.H. Martin, J. Chem. Soc., 2640 (1932).

044. G. Venturello e N. Agliardi, Gazz. Chim. Ital., 69, 333 (1939).
045. A.D. Awtrey e R.E. Connick, J. Am. Chem. Soc., 73, 1341 (1951).
046. Id., ibid., 1842 (1951).
047. L.I. Katzin e E. Gebert, ibid., 76, 2049 (1954).
048. Id., ibid., 77, 5814 (1955).
049. A.I. Popov, R.H. Rygg e N.E. Skelly, ibid., 78, 5740 (1956).
050. M.P. Sakellaridis, Bull. Soc. Chim. Fr., 282 (1958).
051. Id., Compt. Rend., 247, 1009 (1958).
052. P. Job, Ann. Chim. (France), 9, 113 (1928).
053. G. Daniele, Gazz. Chim. Ital., 90, 1068 (1960).
054. J. Desbarres, Bull. Soc. Chim. Fr., 502 (1961).
055. Y. Chia, Thesis, University of California at Berkeley, UCRL, 8311 (1958). Apud. J. Am. Chem. Soc., 87, 5002 (1965).
056. D. French e J.A. Effenberger, Abstracts of the 140th National Meeting of the American Chemical Society, Chicago, III, Sept. 3-8, p. 25T (1961). Apud. J. Am. Chem. Soc., 87, 5002 (1969).

057. A.J. Parker, J. Chem. Soc. (A), 220 (1966).
058. Yu. M. Povarov e I.E. Barbasheva, Elektrokhimiya, 3, 745 (1967).
059. M. Breant e C. Sinicki, Compt. Rend., 260, 5016 (1965).
060. C. Sinicki e M. Breant, Bull. Soc. Chim. Fr., 3080 (1967).
061. J.C. Marchon, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 267, 1123 (1968).
062. R. Guidelli e G. Piccardi, Electrochim. Acta, 12, 1085 (1964).
063. J. Courtot-Coupez, C. Madec e M. LeDemezet, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 268, 1856 (1969).
064. S. Lormeau e M.H. Mannebach, Bull. Soc. Chim. Fr., 2576 (1966).
065. G. Durand e B. Trémillon, Anal. Chim. Acta, 49, 135 (1970).
066. J. Courtot-Coupez e M. L'Her, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 266, 1286 (1968).
067. C. Barraquẽ, J. Vedel e B. Trémillon, Anal. Chim. Acta, 46, 263 (1969).
068. V.A. Macagno, M.C. Giordano e A.J. Arvia, Electrochim. Acta, 14, 335 (1969).
069. I.E. Barbasheva, Yu.M. Povarov e P.D. Lukoytsev, Elektrokhimiya, 3, 1149 (1967).

070. Yu.M. Povarov, I.E. Barbasheva e P.D. Lukoytsev, ibid., 1202 (1967).
071. G.S. Johnson, J. Chem. Soc., 31, 249 (1877).
072. Id., ibid., 33, 183 (1878).
073. Id., ibid., 397 (1878).
074. H.L. Wells e H.L. Wheeler, Z. anorg. Chem., 1, 442 (1892).
075. H.L. Wells e S.L. Penfield, Am. J. Sci., 43, 17 (1892).
076. H.L. Wells, H.L. Wheeler e S.L. Penfield, ibid., 475 (1892).
077. Id., ibid., 44, 42 (1893).
078. H.W. Foote, Am. Chem. J., 29, 203 (1903).
079. W.N. Rae, J. Chem. Soc., 107, 1286 (1915).
080. Id., J. Phys. Chem., 35, 1800 (1931).
081. M.B. Robin, J. Chem. Phys., 40, 3369 (1964).
082. S.G.W. Ginn e J.L. Wood, Chem. Commun., 262 (1965).
083. T.R. Briggs, J.A. Greenawald e J.W. Leonard, J. Phys. Chem., 34, 1951 (1930).
084. E.H. Wiebenga, E.E. Havinga e K.H. Boswijk, Adv. Inorg. Radiochem., 3, 133 (1961).
085. Id., ibid., 148 (1961).

086. A.J. Downs e C.J. Adams. In: Comprehensive inorganic Chemistry (ed. J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm e A.F. Trotman-Dickenson), Pergamon Press, Oxford (1973), V.2, p. 1534.
087. A.I. Popov. In: Halogen Chemistry (ed. V. Gutmann), Academic Press, London (1967), V.1, p. 133.
088. Id. MTP International review of science: Inorganic chemistry series one (ed. V. Gutmann), Butterworths and University Park Press, London (1972), V.3, p. 53.
089. R.G. Tavares e E.A. Neves, Anais do II Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, São Paulo (1980), p. 42.
090. E.A. Neves e R.G. Tavares, 32a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Rio de Janeiro (1980), p. 353.
091. F.J.C. Rossotti e H.S. Rossotti. The determination of stability constants. McGraw-Hill, New York (1961).
092. M.M. Jones. Elementary coordination chemistry. Prentice-Hall Inc., New York (1964).
093. D.R. Crow. Polarography of metals complex. Academic Press, London (1969).
094. M.T. Beck. Chemistry of complex equilibria. Nostrand-Reinhold, London (1970).

095. H. Rossotti. The study of ionic equilibria. Longman, London (1978).
096. K.B. Yatsimirskii, J. Inorg. Chem., 1, 412 (1956).
097. K.B. Yatsimirskii e V.P. Vasil'Ev. Instability constants of complex compounds, Pergamon Press, London (1960), p.39.
098. S. Fronaeus, Acta Chem. Scand., 4, 72 (1950).
099. J. Bjerrum, Chem. Rev., 46, 381 (1950).
100. D.D. DeFord e D.N. Hume, J. Am. Chem. Soc., 73, 5321 (1951).
101. F.J.C. Rossotti e H.S. Rossotti. The determination of stability constants. McGraw-Hill, New York (1961), p. 65.
102. M.M. Jones. Elementary coordination chemistry. Prentice Hall, New York (1964), p. 297.
103. F.J.C. Rossotti e H.S. Rossotti. The determination of stability constants. McGraw-Hill, New York (1961), p. 108.
104. I.G.R. Gutz. Estudos de adsorção e de equilíbrios no sistema Cd(II)/piridina/cloreto. Desenvolvimento de instrumentação. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1978). [Tese-doutoramento].
105. M.E.V. Suárez. [Tese-doutoramento], em andamento.

106. E.A. Neves, M.E.V. Suárez e R. Tokoro, 29 Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química, Araraquara, (1980), p. 97.
107. D.L. MacMasters e W.B. Shaap, *Proc. Indiana Acad. Sci.*, 67, 111 (1958).
108. F.J.C. Rossotti e H.S. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1166 (1955).
109. K. Momoki, H. Sato e H. Ogawa, *Anal. Chem.*, 39, 1072 (1967).
110. S.P. Datta e A.K. Grzybowski, *J. Chem. Soc. (A)*, 1059 (1966).
111. M.C. Chattopadhyaya e R.S. Singh, *Anal. Chim. Acta*, 70, 49 (1974).
112. W.A.E. McBryde, *Talanta*, 21, 979 (1974).
113. M.M. Ortega. Proposta de algoritmo para o estudo de sistemas binários de complexos mononucleares em solução, a partir de dados espectrofotométricos. Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara (1980). [Tese-livre-docência].
114. P. Paoletti, A. Vacca e D. Arenare, *J. Phys. Chem.*, 70, 193 (1966).
115. H. Thun, F. Verbeek e W. Vanderleev, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2109 (1967).

116. Th. Kaden e A. Zuberbühler, Talanta, 18, 61 (1971).
117. J. Rydberg e J.C. Sullivan, Acta Chem. Scand., 13, 186 (1959).
118. J.C. Sullivan, J. Rydberg e W.F. Miller, ibid., 2023 (1959).
119. J. Rydberg e J.C. Sullivan, ibid., 2057 (1959).
120. J. Rydberg, ibid., 14, 157 (1960).
121. Id., ibid., 15, 1723 (1961).
122. D.D. Perrin e I.G. Sayce, J. Chem. Soc. (A), 82 (1967).
123. D.D. Perrin, I.G. Sayce e V.S. Sharma, ibid., 1755 (1967).
124. D.D. Perrin e I.G. Sayce, ibid., 53 (1968).
125. K. Burger, F. Gaizer, B. Noszál, M. Pékli e G. Takács-Nagy, J. Bioinorg. Chem., 7, 335 (1977).
126. K. Burger, F. Gaizer, I. Zay, M. Pékli e B. Noszál, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 725 (1978).
127. K. Burger, F. Gaizer, E. Papp-Molnár e T.T. Binh, ibid., 36, 863 (1974).
128. F. Gaizer, P. Buxbaun, E. Papp-Molnár e K. Burger, ibid., 849 (1974).
129. F. Gaizer, T.T. Binh e K. Burger, ibid., 1601 (1974).

130. D. Dyrssen, N. Ingri e L.G. Sillén, Acta Chem. Scand., 15, 694 (1961).
131. L.G. Sillén, ibid., 16, 159 (1962).
132. N. Ingri e L.G. Sillén, ibid., 173 (1962).
133. L.G. Sillén, ibid., 18, 1085 (1964).
134. F.J.C. Rossotti, H.S. Rossotti e R.J. Whewel, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2051 (1971).
135. P. Gans, Coord. Chem. Rev., 19, 99 (1976).
136. D.D. Perrin, Talanta, 24, 339 (1977).
137. L. Meites, C.R.C. Critical Rev. Anal. Chem., 8, 1 (1979).
138. F. Gaizer, Coord. Chem. Rev., 27, 195 (1979).
139. H. Rossotti, Talanta, 21, 809 (1974).
140. D.N. Hume. In: Int. Conf. Coord. Chem., 17th Moscow, (1973), p. 29. Proceedings.
141. N.C. Milcken. Nova sistemática de cálculo de constantes de formação de complexos sucessivos mononucleares, por solução de equações simultâneas. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1977). [Dissertação-mestrado].
142. I.G.R. Gutz e E.A. Neves, Anais do I Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, São Paulo (1978), p. 98.

143. G.O. Chierice e E.A. Neves, ibid., (1978), p.133.
144. E.A. Neves, R. Tokoro e M.E.V. Suárez, J. Chem. Research, 11, 4401 (1979).
145. G.O. Chierice. Potencialidades analíticas do sistema $\text{UO}_2^{++}/\text{N}_3^-$ e $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$. Estudos de equilíbrio e novas idéias para tratamento de dados experimentais. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1979). [Tese-doutoramento].
146. Z.L. Santos, G.O. Chierice e E.A. Neves, Anais do II Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, São Paulo, (1980), p. 35.
147. Z.L. Santos, R.G. Tavares e E.A. Neves, ibid., (1980), p. 167.
148. L.A. Azevedo, Z.L. Santos, L.H. Mazo, E.A. Neves, ibid., (1980), p. 195.
149. M.P. Peters. Estudos de equilíbrios em sistemas mistos cobre(II)/aminas heterocíclicas/azoteto e aproveitamento analítico. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1980). [Tese-doutoramento].
150. E.A. Neves, N.C. Milcken, I.G.R. Gutz e R.G. Tavares, Anais do II Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, São Paulo, (1980), p. 152.

151. E.A. Neves, D.W. Franco e N.C. Milcken, J. Inorg. Nucl. Chem. (1981), no prelo.
152. L. Meites, C.R.C. Critical Rev. Anal. Chem., 8, 7 (1979).
153. HEWLETT-PACKARD, HP-97, Standard Pac (1976).
154. HEWLETT-PACKARD, HP-67/HP-97, Math Pac I (1976).
155. N.C. Milcken. Nova sistemática de cálculo de constantes de formação de complexos sucessivos mononucleares, por solução de equações simultâneas. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1977). [Dissertação-mestrado], pp. 51 - 65.
156. F.M. Hall e S.J. Slater, Aust. J. Chem., 21, 2663 (1968).
157. A.M. Bond e R.J. Taylor, J. Electroanal. Chem., 28, 207 (1970). Apud. Coord. Chem. Rev. 6, 394 (1971).
158. A.M. Bond, Coord. Chem. Rev., 6, 391 (1971).
159. D.W. Marquardt, J. Soc. Ind. Appl. Math., 11, 431 (1963). Apud. Coord. Chem. Rev., 6, 394 (1971).
160. N.C. Milcken. Nova sistemática de cálculo de constantes de formação de complexos sucessivos mononucleares, por solução de equações simultâneas. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1977). [Dissertação-mestrado], pp. 97 - 101.
161. C. Herbo e J. Sigalla, Anal. Chim. Acta, 17, 199 (1957).

162. H.D. Murray, J. Chem. Soc., 127, 882 (1925).
163. C. Barraqu, J. Vedel e B. Trmillon, Anal. Chim. Acta, 46, 625 (1969).
164. H.D. Murray, J. Chem. Soc., 127, 883 (1925).
165. Handbook of Chemistry and Physics, 58th ed., CRC Press, Cleveland (1977), p. F-242.
166. HEWLETT-PACKARD, HP-25, Programao Aplicada (1975).
167. M.T. Beck. Chemistry of complex equilibria. Nostrand-Reinhold, London (1970), pp. 32 - 47.
168. H. Kim, R.C. Deonier e J.W. Williams, Chem. Rev., 77, 659 (1977).
169. J.M. Beckerdite, C.C. Wan e E.T. Adams, Jr., Biophys-Chem., 12, 199 (1980).
170. J.O. Tognolli. Complexos de cdmio com ons benzoato. Fenmeno de agregao do on benzoato. Instituto de Qumica da Universidade de So Paulo, So Paulo (1980). [Dissertao-mestrado].
171. H. McConnell e N. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 72, 3164 (1950).
172. K.B. Yatsimirskii e V.P. Vasil'Ev. Instability constants of complex compounds, Pergamon Press, London (1960), p. 50.

173. J.S. Carter e C.R. Hoskins, J. Chem. Soc., 580 (1929).
174. C.T. Tinkler, ibid., 91, 997 (1907).
175. Id., ibid., 93, 1611 (1908).
176. F.L. Gilbert, R.R. Goldstein e T.M. Lowry, ibid., 134, 1092 (1931).
177. F.S.H. Head e H.A. Standing., ibid., 1457 (1952).
178. L.I. Katzin, J. Chem. Phys., 23, 2055 (1955).
179. G. Daniele, Gazz. Chim. Ital., 90, 1082 (1960).
180. J.M. Bell e M.L. Buckley, J. Am. Chem. Soc., 34, 10(1912).
181. V.K. Lamer e M.H. Lewinshon, J. Phys. Chem., 38, 171 (1934).
182. Z.L. Santos. Estudos eletroquímicos e espectrofotométricos de complexos de cobre (II) e cobre (I). Novos procedimentos para tratamento de dados experimentais no cálculo de constantes de equilíbrio. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo(1980). |Tese-doutoramento|, p. 186.
183. A.I. Vogel. Análise inorgânica quantitativa, Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1981), p. 279.
184. Id., ibid., p. 255.