UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

ESTUDO POTENCIOMÉTRICO
DOS EQUILÍBRIOS NO SISTEMA
MANGANÊS(II)/AZOTETO

Horácio Dorigan Moya
Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. Eduardo F. de Almeida Neves
Orientador

SÃO PAULO
1993

Estudo Potenciométrico dos Equilíbrios
no Sistema Manganês(II)/ Azoteto.

Horácio Dorigan Moya

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários a
obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área : Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. Eduardo Fausto de Almeida Neves,
IQ - USP (Orientador)

Prof. Dr. Lúcio Angnes,
IQ - USP

Prof. Dr. Manoel Molina Ortega,
IQ - UNESP - Araraquara

São Paulo - SP

16 DE JULHO DE 1993

A memória de meu pai,

Horacio Moya Prado.

Não me parece que basta ter tão somente um vasto conhecimento, justificadamente acumulado durante anos, para bem orientar. É necessário o lado humano. É indispensável guiar com segurança, demonstrar interesse, inspirar respeito, despertar confiança e sobretudo ter paciência, muita paciência.

Por tudo isso e pelo acolhimento, quando da não obrigatoriedade e da necessidade de fazê-lo,

Ao Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves, por motivo sincero de reconhecimento, amizade e admiração.

AGRADECIMENTOS

A Prof^a. Maria Encarnación Vázquez Suárez Iha pela colaboração e pelos cuidados dedicados à primeira parte deste trabalho.

A Prof^a. Nina Coichev pelas sugestões necessárias e pelo acompanhamento indispensável dedicados à segunda parte deste trabalho.

Aos demais companheiros dos Blocos 2 e 8, pelo dia-a-dia de trabalho comum, de problemas e de soluções. Registrados a minha amizade e o meu respeito pelo trabalho de cada um.

Aos Profs. Waldemar Lasak, Jair de Souza e João de Freitas pela carinho e pela amizade e, principalmente, pelo alicerce e pela formação proporcionados, através de um idealismo já sem muitos representantes.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro concedido.

*Fé inabalável só o é a que pode
encarar frente a frente a razão,
em todas as épocas da Humanidade.*

Hippolyte L. D. Rivail

I. INTRODUÇÃO	01
II. CONSIDERAÇÕES GERAIS.	
II.1. Algumas considerações sobre o íon azoteto.....	04
II.2. Algumas considerações sobre o ácido azotídrico.....	10
II.3. Algumas considerações sobre a utilização do íon azoteto como complexante.....	13
II.4. Revisão sobre o sistema Manganês(II)/Azoteto.....	15
III. CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE COMPLEXOS.	
III.1. Sobre a importância e a utilização das constantes de estabilidade de complexos.....	21
III.1.1. A formação de complexos mononucleares.....	22
III.1.2. Constantes de equilíbrio termodinâmicas, condicionais ou estequiométricas e globais de formação.....	24
III.2. Algumas definições.....	27
III.2.1. Número médio de ligantes ($\bar{n}$).....	27
III.2.2. Grau de complexação ($F_0(L)$).....	31
III.2.3. Determinação potenciométrica de $F_0(L)$	33
III.2.4. Grau de formação da espécie (α_j).....	36
III.3. Sobre os métodos competitivos para o estudo da formação de complexos.....	38
III.3.1. Classificação dos métodos competitivos.....	40
III.3.1.1. Métodos que utilizam um segundo metal como indicador.....	40

III.3.1.2.	Métodos que utilizam um segundo ligante como indicador.....	41
III.3.1.3.	Métodos que utilizam um halogênio como indicador.....	42
III.3.1.4.	Método que utiliza H ⁺ como indicador.....	42
III.3.1.5.	Algumas desvantagens dos métodos competitivos....	45
III.3.1.6.	Algumas desvantagens dos métodos competitivos que utilizam H ⁺ como indicador.....	46
III.3.2.	Descrição experimental do método potenciométrico indireto.....	47
III.3.3.	Cálculo do número médio de ligantes.....	48
IV. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS PROCESSOS DE CÁLCULOS PARA A DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE.		
IV.1.	Condições necessárias para o cálculo dos valores das constantes de estabilidade.....	56
IV.2.	Método da integração da área gráfica por pesagem.....	58
IV.3.	Métodos gráficos.....	60
IV.3.1.	Método de Bjerrum.....	60
IV.3.2.	Método de Rossoti-Rossoti.....	62
IV.3.3.	Método de Fronaeus.....	64
IV.3.4.	Método de Leden.....	68
IV.4.	Vantagens e desvantagens dos métodos gráficos.....	71
IV.4.1.	Método da interpolação regressiva.....	75
IV.4.2.	Método das extrapolações múltiplas.....	77
IV.5.	Métodos estatísticos e computacionais.....	80
IV.5.1.	Método da resolução de equações simultâneas niveladas.....	81

IV.5.2. Método dos mínimos quadrados aplicados na resolução de equações simultâneas niveladas.....	85
IV.6. Vantagens e desvantagens dos métodos estatísticos e computacionais.....	94
V. RESULTADOS E DISCUSSÕES.	
V.1. Obtenção de valores de [L] e de $\bar{n}$	97
V.2. Obtenção dos valores aproximados das constantes por método gráfico.....	113
V.3. Obtenção dos valores das constantes por método matricial, em primeira aproximação.....	114
V.4. Obtenção dos erros relativos porcentuais.....	119
V.5. Obtenção das incertezas das constantes.....	126
V.6. Sobre a oxidação de Mn(II) em meio tampão N_3^-/HN_3	129
V.7. Considerações finais.....	133
VI. DETALHES EXPERIMENTAIS	
VI.1. Soluções e reagentes.....	145
VI.1.1. Preparação de soluções.....	145
VI.1.2. Padronização de soluções.....	147
VI.2. Aparelhagens e procedimentos.....	150
VI.2.1. Potenciômetro e eletrodo.....	150
VI.2.2. Procedimento experimental para obtenção de $\bar{n}$ e de [L] no sistema $Mn(II)/N_3^-$	153
VI.2.3. Cella de vidro termoequilibrada.....	155
VII. PERSPECIVAS FUTURAS.....	157

VIII. RESUMO.....	158
IX. ABSTRACT.....	159
X. GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIações.....	160
XI. APêNDICE.....	163
XII. REFERêNCIAS BIBLIOGRáFICAS.....	182
XIII. CURRICULUM VITAE.....	204

I . I N T R O D U Ç Ã O

I. INTRODUÇÃO

Os íons metálicos coordenam-se com uma grande quantidade de ligantes sejam eles orgânicos ou inorgânicos, e o estudo destes compostos atraiu a atenção de boa parte dos pesquisadores em Química, desde o século passado, com as idéias de Werner.

Assim, os haletos e pseudo-haletos vêm sendo, por mais de duas décadas, estudados por nosso grupo de pesquisa em Química Analítica, neste Instituto. Nestes trabalhos o íon azoteto foi de especial interesse incluindo diversos estudos de equilíbrio e aplicações analíticas. [1-40]

Inicialmente Senise^[1,6] analisou o comportamento dos íons cobalto(II) em presença de azoteto de sódio, e seguindo essa mesma linha de pesquisa diversos trabalhos foram publicados, entre os quais destaca-se a colaboração de Neves^[7,8,12,15].

Do estudo do comportamento de diversos cátions, entre eles cobalto(II) e manganês(II), em soluções aquosas contendo o íon azoteto, obtiveram-se dados eletroquímicos que proporcionaram um vasto campo de investigação, originando trabalhos que se encontram publicados em teses ou artigos^[13,17,22,41-45].

Vários foram os objetivos que moveram todos esses trabalhos:

- a) Caracterização das diversas espécies presentes em uma solução.
- b) Determinação de constantes de estabilidade a partir de dados de equilíbrio.
- c) Desenvolvimento de instrumentação para obtenção de dados eletroquímicos e termodinâmicos.
- d) Introdução de novos processos, e aperfeiçoamento de outros já existentes, para tratamento de dados experimentais, etc.

e) Uso analítico de reações envolvendo a formação de complexos.

Alguns dos estudos realizados por Neves *et al.*, relacionados com presente trabalho, tiveram início com o estudo de equilíbrio dos complexos de cobalto(II), em meio azoteto, bem como sua aplicação analítica^[46].

Posteriormente, em intercâmbio com o grupo de pesquisa do Prof. Dieter Klockow, foi feita uma publicação mencionando um método sensível para determinação de SO_2 em água de chuva, baseada numa reação catalisada de oxidação de cobalto (II) a cobalto (III).

A oxidação de cobalto (II) a cobalto (III), por oxigênio dissolvido, no sistema N_3^-/HN_3 é, em certas condições, um processo muito lento mas que pode se tornar mais rápido na presença de S(IV), como SO_2 , SO_3^{2-} e HSO_3^- . Daí se falar em "reação induzida", um termo clássico muito utilizado por Feigl^[47]. No presente caso a oxidação do sulfito "induz" a oxidação de Co (II) a Co (III).

A "reação induzida" acima foi descrita e utilizada em um teste qualitativo do tipo "spot test" para S(IV)^[5, 47]. Muitos anos depois, a partir dessa reação desenvolveu-se o método acima citado para determinação de traços de S(IV) em água de chuva, através da medida, a 365 nm, do Co(III) formado em proporção ao SO_2 existente na amostra^[48, 49].

O conhecimento das constantes de equilíbrio dos sistemas $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$ ^[29] e $\text{Co(III)}/\text{N}_3^-$ ^[50] permitiu calcular as espécies existentes nessas condições, fornecendo subsídios para melhor entender o mecanismo envolvido nessa reação^[51].

Verificou-se, entretanto, que a introdução de concentrações adequadas de Mn(II) elimina o período de indução, reduzindo significativamente o tempo de reação acima^[48, 49].

Existe, então, uma relação adequada entre as concentrações de Mn(II) e de Co(II), em meio tampão de azoteto para que a reação ocorra com rapidez, sensibilidade e livre de um componente de oxidação espontânea. Assim sendo, quando se mantém pH 5,5-6, 0,50 mM em Co(II), 1 mM em Mn(II) e 0,50 M em N_3^- livre, concentrações essas na solução de trabalho final, conseguem-se condições ótimas para o trabalho analítico [48, 49].

O papel do Mn(II), porém, ainda não foi elucidado embora estudos recentes demonstrem a existência do equilíbrio "redox" entre Co(III)/Co(II) e Mn(III)/Mn(II), havendo sempre em solução uma pequena mas significativa quantidade de Mn(III) [52]. Comprovou-se também, que um excesso de Mn(II) tem um efeito prejudicial para fins analíticos, pois devido ao equilíbrio citado, ocorre consumo de Co(III) com decréscimo do pico de absorção a 365 nm.

O objetivo desse trabalho, dando continuidade aos estudos existentes, foi obter dados de equilíbrio sobre os sistemas Mn(II)/ N_3^- , para ajudar, em estudos correlatos, a elucidar a composição do sistema de complexos sucessivos e determinar as respectivas constantes de equilíbrio, fornecendo dados para o estudo do mecanismo envolvido no método analítico.

II . C O N S I D E R A Ç Õ E S G E R A I S

II.1 - ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE O ION AZOTETO

A literatura apresenta como primeira substância contendo o grupo azido, $-N_3$, a fenilazida, composto orgânico preparado inicialmente por Griess^[53] em 1866, marcando o início da química do grupo azido. Anos após, Fischer^[54] preparou o mesmo composto recorrendo a um procedimento diferente.

Desde os primeiros estudos identificou-se semelhança de propriedades existentes entre os ânions N_3^- , SCN^- , CNO^- , NCS^- , etc., e os íons haletos. Devido a essa analogia os primeiros receberam a denominação de "halogenóides", dada por Browne et al.^[55,56] e mais tarde de "pseudo-haletos", dada por Birckenbach e Kellermann^[57].

Em trabalhos desta mesma época, apresentados por Walden e Audrieth^[58], verificou-se as propriedades de alguns halogenóides, e em outros, mais recentes, demonstrou-se a formação de compostos interhalogênio-halogenóides, incluindo o azoteto^[59]. Com relação ao íon azoteto estas semelhanças podem ser exemplificadas, por exemplo, pela insolubilidade dos azotetos de prata, chumbo, mercúrio (I) e tálio (I)^[58-60].

Em 1971, Patai^[61] editou um conjunto de trabalhos, de diversos autores, sobre a química do grupo azido, na forma de compostos orgânicos e inorgânicos onde são abordados aspectos estruturais, de síntese e de propriedades químicas desses compostos. O texto de Química Inorgânica de T. Moeller^[60] também traz um capítulo extenso sobre o caráter pseudo-haleta e sobre pseudo-halogênios, e mais recentemente, uma resenha sobre esse mesmo assunto foi publicada em Química Nova^[62].

A semelhança entre as propriedades químicas e físicas dos

cianatos e azotetos foi primeiramente mencionada por Langmuir^[63], que considerando o isoformismo entre os dois, propôs a fórmula estrutural do íon azoteto como sendo:

Atualmente a fórmula estrutural do íon azoteto é aceita como sendo simétrica e linear, onde as distâncias de ligação N-N são iguais a 1,16 Å^[64]. Sua estrutura eletrônica, de acordo com a teoria da ligação de valência^[65], pode ser representada do seguinte modo, sugerindo a existência de três formas canônicas:

Considerando as estruturas acima verificamos uma diferença entre os haletos e os pseudo-haletos com relação a saturação. Os últimos são insaturados e conseqüentemente possuem orbitais π , não preenchidos, que podem agir como aceptores de elétrons.

Nas azidas covalentes perde-se a simetria, como em CH_3N_3 e HN_3 ^[65], pois a coordenação a um radical ou a um metal origina, quando mantemos a regra do octeto e da carga adjacente, duas formas contribuintes, ou seja:

Em contraste com as azidas covalentes ou iônicas, a configuração de equilíbrios da azidas de coordenação não são previsíveis. Nos complexos entre o íon azoteto e o íon metálico central, além da ligação σ , geralmente são possíveis dois tipos de ligação π entre os orbitais $p\pi$ do átomo de nitrogênio coordenado e os

orbitais $d\pi$ do cátion metálico^[61,66]. Assim sendo, podem ocorrer ligações π do tipo $L \longrightarrow M$, ou do tipo $M \longrightarrow L$, onde a presença das mesmas, além das ligações σ , reforça a ligação e contribui de maneira efetiva para a estabilidade dos complexos.

Sobre a química de coordenação dos azotetos Dori e Ziolo^[66] apresentaram uma revisão onde a reatividade química, aspectos estruturais e dados espectroscópicos foram analisados e os complexos, classificados em três grupos :

a) Complexos contendo um grupo azido ligado a um íon metálico.

b) Complexos contendo um grupo azido funcionando como ligante ponte entre dois íons metálicos, através do mesmo nitrogênio.

c) Complexos onde o grupo azido age como ligante ponte entre dois íons metálicos através dos dois nitrogênios externos.

É devido ao caráter ambivalente de suas estruturas que os pseudo-haletos, particularmente CN^- , SCN^- e N_3^- , podem atuar com ligantes-ponte, ilustrados nas formas acima.

Caracterizando os três grupos acima mencionados, Beck *et al.* sintetizaram e determinaram as propriedades de alguns complexos com azoteto, em meio orgânico^[67-69]. Estudos realizados por muitos autores demonstraram também o comportamento do íon azoteto como ligante ponte^[66,70-77].

Quando na formação de complexos, os íons cianato e azoteto^[76] mostram aspectos semelhantes com respeito as estruturas. Como exemplo

podemos citar complexos de Ni(II) e Mn(II) com 4-cianopiridina onde ambos funcionam como ligante-ponte, através de um único átomo. Com íons prata, porém, o azoteto é coordenado através dos dois nitrogênios terminais, diferentemente do que ocorre ao íon cianato.

Comparando as estruturas dos itens b), onde o íon azoteto está coordenado através de um átomo de nitrogênio formando um anel com 4 membros, e c), onde os nitrogênios terminais formam um anel com 8 membros, a primeira mostra uma distância pequena entre os íons metálicos devendo aumentar a repulsões não ligantes. A segunda estrutura torna-se, então, mais favorável quanto ao fator estérico. Snellgrove e King^[71] e Haim^[78], realizando estudos cinéticos, demonstraram que o íon azoteto pode funcionar como ligante-ponte entre dois íons metálicos de transição, através de dois átomos de nitrogênio terminais. O dímero do complexo $\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$, estudado por raios-x^[77] apresenta a estrutura não planar, ilustrada abaixo:

Comparando os cálculos de distribuição de carga eletrônica, Q, para cada átomo nos ânions NCO^- , N_3^- , NCS^- e NCSe^- , respectivamente n, x e y, verificamos o comportamento duplo do N_3^- , NCS^- e NCSe^- e NCO^- ^[27]. A Tabela I, abaixo, mostra o NCO^- com a maior parte de carga localizada no átomo de nitrogênio indicando a coordenação deve ocorrer apenas por esse átomo.

Apesar do fato de que os fatores que determinam a forma de ligação do íon azoteto como ligante-ponte, em complexos binucleares, por exemplo, não estejam ainda convenientemente esclarecidos^[113], podemos atribuir uma parcela à densidade de carga, Q, igualmente

distribuída nos dois átomos de nitrogénio no íon azoteto^[76], como segue:

Intimamente associada a formação de ligantes-ponte, está a formação de complexos polinucleares, entre os íons azotetos e alguns cátions metálicos.

A esse respeito, uma proposta para explicar a tendência da formação de complexos mono, mas principalmente polinucleares, foi elaborada^[79]. Nesse estudo considerou-se, também, uma importante característica do próprio íon metálico, qual seja a velocidade de troca das moléculas de água por outros ligantes. Assim, íons como Ni(II), por exemplo, que possuem velocidade de troca menor que outros íons, como Co(II), podem permitir maior tempo de residência do ligante azoteto em sua esfera de coordenação, criando condições para a formação de ligantes-ponte, e consequentemente, a formação de complexos polinucleares.

Tabela I - Distribuição da carga eletrônica, Q, para cada átomo nos ânions N_3^- , NCS^- e NCSe^- e NCO^- .

Ânios	Q _n	Q _x	Q _y
N_3^-	-0.806	+0.612	-0.806
NCO^-	-0.7712	-0.0442	-0.1846
NCS^-	-0.4826	+0.1943	-0.7108
NCSe^-	-0.3941	-0.2345	-0.4463

Na prática, observou-se realmente que os complexos formados entre Ni(II) e íons azoteto são mono e polinucleares^[27], devido talvez ao fato deste íon metálico possuir uma menor labilidade em relação à troca de moléculas de água.

A mesma situação, porém, não ocorre para cátions como Cd(II) , Zn(II) , Cu(II) ^[7,11,80] e Mn(II) ^[81]. Nestes cátions, devido, ao possível fato de possuírem os parâmetros cinéticos, acima mencionados, mais rápidos, somente a formação de complexos mononucleares foi verificada.

II.2 - ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE O ÁCIDO AZOTÍDRICO

Em 1890 foi sintetizado por Curtius^[82] o azoteto de sódio e a partir deste, por destilação com ácido sulfúrico em solução aquosa, o ácido azotídrico. Através do ácido azotídrico, Curtius obteve os primeiros sais inorgânicos, entre eles, os azotetos de bário, prata e mercúrio (I), mencionando ainda a existência de muitos outros.

Muitos estudos sobre síntese e caracterização de substâncias derivadas do ácido azotídrico foram realizados, nos anos seguintes, por Curtius, Dennis e seus colaboradores^[83-95].

O alto poder explosivo de alguns compostos contendo o íon azoteto, como o $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$, despertou o interesse e colaborou para o desenvolvimento das pesquisas pois, em 1904, Dennis e Browne^[94] publicaram uma revisão sobre o ácido azotídrico e seus sais inorgânicos. Nestes estudos mencionam a existência de uma nomenclatura muito diversificada desse ácido, propondo a nomenclatura análoga àquela dos ácidos halogenídricos, devido a semelhança de algumas propriedades.

Verificou-se que o ácido azotídrico apresentava propriedades oxidantes semelhantes ao ácido nítrico, identificando-se como produtos de redução química pelo óxido cuproso, a amônia e o nitrogênio^[96-97]. Em meio fortemente ácido de HCl, o ácido azotídrico era capaz de dissolver metais nobres como platina e ouro, à semelhança do ácido nítrico na água régia^[97].

Após aproximadamente trinta anos Audrieth^[98] publicou, em 1934, uma revisão completa sobre o ácido azotídrico e seus derivados inorgânicos. Aspectos de preparação, estrutura e propriedades desses compostos foram considerados.

Mais tarde, no final da década de cinquenta, duas revisões foram feitas enfocando o ácido azotídrico e seus derivados com respeito as propriedades químicas, por Rossenwasser^[99], e físicas, por Evans, Yoffe e Gray^[100]. Em 1963 Gray^[101] publicou uma nova revisão dando ênfase para os aspectos estruturais e termoquímicos dos azotetos.

Entre os textos inorgânicos dedicados a química do nitrogênio, como o de Yoffe^[102], uma revisão sobre o ácido azotídrico e seus sais, feita por Mellor^[103], menciona as propriedades físicas e químicas desses compostos, assim como os efeitos tóxicos do ácido azotídrico. Aproximadamente na mesma época realizou-se, através de método espectrofotométrico, estudo sobre a ionização do HN_3 em solução aquosa^[104].

Na década de setenta revisões feitas por L'abbé^[105], Dürr e Kober^[106] e Richter^[107] abordaram alguns aspectos sobre compostos cíclicos, estados triplet de azotetos orgânicos, síntese e propriedades de azotetos inorgânicos.

Desde a preparação da fenilazida em 1866^[53] estudos tem sido realizados a fim de determinar a estrutura do ácido azotídrico e seus derivados. Tendo por base a síntese deste composto, mais tarde preparado por Fischer^[54] pela ação de bases diluídas sobre o respectivo nitrososidrazina, adotou-se a estrutura de anel, ou cíclica, para o grupo azido:

Investigações posteriores sobre ácido azotídrico e seus derivados levaram alguns pesquisadores, como Thiele^[108] a optar pela

estrutura de cadeia. Abandonou-se definitivamente a estrutura cíclica, aceita inclusive por Curtius, quando Turrentine^[96], comparando os ácidos nítrico e azotídrico, verificou propriedades reativas similares. Baseando-se nesta semelhança, propôs a existência do nitrogênio pentavalente, como era considerado no ácido nítrico:

Após muitos estudos Hendricks e Pauling^[109] trabalhando com azotetos alcalinos de sódio e de potássio, por métodos de raios-x, vieram a confirmar a estrutura colinear do ion azoteto, pois as posições desta espécie nas estruturas cristalinas são de tal forma que requerem centros de simetria. Dessa forma abandonou-se, algum tempo depois a idéia de Turrentine, ou seja, de que o nitrogênio central estaria ligado por uma dupla e uma tripla ligação.

Assim, como mencionado anteriormente, a unidade N_3^- em azidas metálicas e no ácido azotídrico é considerada linear, e no caso do ácido azotídrico e das azidas covalentes, a distância da ligação N-N interna está próxima da ligação N=N ($1,20\text{\AA}$), correspondendo a uma diminuição na distância N-N terminal. Dados obtidos por radiação infravermelha^[110] e por difração eletrônica^[111] revelaram que no ácido azotídrico o hidrogênio situa-se a um ângulo de $110^\circ 50'$ do nitrogênio.

Obviamente devem existir duas formas canônicas predominantes para as azidas ligadas por covalência^[112,113], ou seja:

II.3 - ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE A UTILIZAÇÃO DO ÍON AZOTETO COMO COMPLEXANTE

A importância do estudo dos compostos de coordenação e da determinação das respectivas constantes de estabilidade, principalmente dos complexos formados pelos metais da primeira série de transição, pode ser avaliada pelo interesse dos pesquisadores, através de inúmeras publicações^[114,115].

Apesar disso, até 1957, poucos estudos haviam com relação ao poder complexante do íon azoteto, e conseqüentemente, com a natureza das espécies formadas com diferentes cátions. Em muitos trabalhos realizados, focalizando constantes de estabilidade, podemos verificar esse restrito conhecimento^[116].

Grande parte destes estudos assumiu caráter comparativo com outros pseudo-haletos, especialmente com o tiocianato. Dessa forma, encontramos dados numerosos para o íon tiocianato, o qual apresenta reações muito semelhantes àquelas verificadas posteriormente para o íon azoteto. Podemos citar, por exemplo, as reações frente a alguns íons metálicos como ferro(II)^[117], cobalto (II)^[1,2,118], cobre (II)^[119,120] e urânio^[121-125].

A partir da década de sessenta, a literatura mostra um crescente interesse pelo estudo dos complexos de íons azoteto, além dos trabalhos desenvolvidos neste Instituto. Reações em meio aquoso foram estudadas para os cátions como Cu(II)^[119,126-130], Cr(III)^[71,131-136], $UO_2(II)$ ^[121,125], Au(III)^[137,138], Pd(II)^[139,140], Ru(III)^[141], Ag(I)^[130,142], Hg(II)^[143], Cd(II)^[144,145], Zn(II)^[145,146], Ni(II)^[147-149], Rh(III)^[135], Tl(I)^[145,150,151], Tl(III)^[152,153], Co(III)^[154-156], Hg(I) e

Pb(II)^[130,157], Mn(II)^[129], In(III)^[164] etc., e em meio orgânico, para os cátions como Fe(III) e Mn(II)^[158], V(III), Ti(III) e Cr(III)^[159], VO²⁺^[160], Co(II) e Cu(II)^[161], Nd(III) e Pr(III)^[162], Ni(II)^[161-163], etc.

Dessa forma, é sempre interessante determinar o valor das constantes de estabilidade, por exprimirem quantitativamente o poder complexante de uma espécie em relação a um determinado cátion, embora alguns trabalhos, voltados para o estudo das ligações, simetria e espectros eletrônicos^[146,67,165-169], não abordem este aspecto.

Mesmo assim, o íon azoteto tem apresentado, na maioria da vezes, um poder complexante maior que o íon tiocianato, geralmente originando complexos metálicos de uma moderada estabilidade química e intensamente coloridos^[3]. Quando o íon tiocianato, porém, atua como uma "base mole", formando ligações através do enxofre, com "ácidos moles"^[170,171], como Hg(II), Ag(I) e Cu(I), inverte-se a situação, pois o azoteto assume um caráter de base intermediária^[172].

Além dos estudos de equilíbrio, e com o crescente interesse pelos eletrodos íon-seletivos, desenvolveu-se, nos últimos anos, um eletrodo para a determinação do íon azoteto. Neste trabalho, encontrou-se uma resposta linear para concentrações entre 10⁻¹ a 10⁻⁴ M de N₃⁻, com coeficiente angular de resposta potenciométrica de 58,8 mV por década de concentração, onde também os coeficientes de seletividade potenciométricos para outros pseudo-halógenos foram avaliados^[173].

II.4 - REVISÃO DA LITERATURA SOBRE O SISTEMA $\text{Mn(II)}/\text{N}_3^-$

O manganês, segundo alguns autores, é o elemento de transição mais comum depois do ferro e do titânio, e o décimo-primeiro elemento em ordem de abundância [174,175].

Sua ocorrência, na crosta terrestre, é estimada entre 850 [174] e 1000 [175] ppm, e apesar de seus quatro óxidos, é encontrado principalmente na pirolusita, uma forma tetragonal de MnO_2 .

Possui propriedades físicas e químicas semelhantes ao ferro, sendo, porém, mais duro, mais quebradiço e fundindo a uma temperatura menor, com ponto de fusão em torno de 1245°C . É obtido como um pó acinzentado, mas na sua forma maciça assemelha-se a platina.

Exibe caráter bastante eletropositivo e dissolve-se em soluções de H_2SO_4 , e em soluções diluídas e frias de ácidos não oxidantes, como HCl , liberando H_2 . Reage com vapor de água, à temperatura do rubro, liberando também hidrogênio. Reage facilmente com não-metais sob aquecimento, mas não é muito reativo à temperatura ambiente.

Figura 1 - Pequeno esquema da química do manganês [174].

Apresenta grande aplicação na indústria metalúrgica e quase todos os tipos de aço contém manganês. É essencial, a nível de traços, para o crescimento de plantas e animais, razão pela qual pequenas quantidades de MnSO_4 são, muitas vezes, adicionadas aos fertilizantes.

Seus dois óxidos menores, MnO e Mn_2O_3 , são básicos e iônicos, mas como o caráter básico de um elemento diminui com o aumento do número de oxidação, o óxido seguinte, MnO_2 , possui características anfóteras^[175]. O íon Mn^{+4} não existe em solução, Mn(V) é incomum, mas o íon Mn^{+6} é encontrado nos manganatos, como Na_2MnO_4 . O íon Mn^{+7} ocorre em Mn_2O_7 , fortemente ácido, originando HMnO_4 , um dos ácidos mais fortes que se conhece.

Sob diversas condições, o Mn^{+2} é o estado de oxidação mais estável do elemento, podendo se originar dissolvendo o metal em ácidos, ou por redução de estados de oxidação superiores. Os sais de Mn^{+2} com ácidos fortes são muito solúveis, mas os hidróxidos e sais de ácidos fracos são relativamente insolúveis.

Os íons hidratados de Mn^{+2} apresentam coloração rosa pálida, e o MnO_2 , preta, ambas devidas a transições $d-d$ proibidas. A intensa coloração observada no íon MnO_4^- , que deveria ser incolor por possuir configuração d^0 , é atribuída aos espectros de transferência de carga.

A maioria dos complexos de Mn(II) são octaédricos e tem uma configuração de spin alto, com cinco elétrons desemparelhados. Em ligantes de campo fraco, cada um dos dois orbitais t_{2g} e e_g contém um elétron, de modo que não há estabilização do campo cristalino^[176].

Apesar disso, essa configuração é estável e complexos como $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{2+}$, etc., são atacados somente por fortes oxidantes. Todos esses complexos apresentam cores pálidas devido a transições $d-d$ proibidas.

Em ligante de campo forte ocorre emparelhamento de elétrons para dar um complexo octaédrico estável, onde os orbitais e_g estão vazios, e os únicos elétrons estão acomodados nos orbitais t_{2g} . Esses complexos spin-baixo, como $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, são mais reativos e podem ser oxidados e reduzidos com razoável facilidade, pois a remoção de um elétron aumenta a E.E.C.C., e a adição, completa a simetria dos orbitais. Nesses complexos as transições $d-d$ são permitidas, e esses compostos são fortemente coloridos.

Complexos como Mn-ftalocianinas e $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ são considerados quadrados planares por possuírem as unidades planas quadradas $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

Assim como Fe(II), o Mn(II) pode formar também complexos tetraédricos como MnO_4^- . Os complexos com haletos como MnCl_4^- , MnBr_4^- e MnI_4^- , são também tetraédricos, mas em solução aquosa adicionam duas moléculas de água, passando a estrutura octaédrica. Os íons Mn(II) tetraédricos, como MnX_4^- , exibem coloração amarela esverdeada mais intensa que a coloração dos íons octaédricos, e às vezes apresentam fluorescência [177].

O manganês e seus compostos têm sido tema de vários trabalhos, e suas propriedades físicas e químicas constam de várias revisões [178,179].

A literatura apresenta, também, trabalhos dedicados ao manganês compreendendo o estudo e a determinação das propriedades termodinâmicas dos seus compostos [180], o estudo do equilíbrio químico do manganês em águas minerais [181], assim como uma revisão dos potenciais termodinâmicos e termoquímicos de alguns de seus compostos [182].

Estudos envolvendo a solubilidade do Mn(II) e Mn(III) em

soluções aquosas de NaOH e KOH. realizados por polarografia^[183], e a determinação do efeito catalítico da Ag(I) na oxidação do Co(II) e do Mn(II) , em meio de ácido sulfúrico^[184], foram também realizados.

O manganês forma muitos quelatos e complexos, resultando em trabalhos envolvendo o uso de complexantes como a alosana, a laevoglucosana e a galactosana, para a análise polarográfica de compostos de manganês^[185,186], bem como a determinação dos parâmetros voltamétricos do composto formado com pentacianonitrosila^[187].

Quanto a reação de íons Mn(II) com azoteto, especificamente, alguns trabalhos merecem destaque, tanto pelo pionerismo quanto pelo conteúdo que encerram^[2,9].

Algumas revisões mais recentes sobre manganês, abordam estudos mais detalhados a cerca das ligações e estruturas das azidas coordenadas^[179].

Em relação aos complexos de manganês com azoteto, Wölher descreve em 1917, um composto de fórmula $\text{Mn(N}_3)_2$, como sendo um pó cristalino e higroscópico^[188], e, após meio século, Beck et al. mencionam a síntese e o isolamento de um composto de fórmula $[\text{NCC}_2\text{H}_5)_4]_2\text{Mn(N}_3)_4$ ^[67].

Existem também estudos importantes sobre a determinação da constante de formação do complexo de manganês (II) com somente um íon azoteto, em solução aquosa. Em um desses trabalhos empregou-se um método espectrofotométrico baseado na utilização de reações competitivas. Utilizando íons cobre (II) e cobalto (II), como espécies auxiliares, em força iônica unitária e a 25°C, encontrou-se para β_1 os valores de $4,6 \pm 0,3$ e $4,2 \pm 0,3$, respectivamente^[189].

Em relação aos outros azidos complexos de Mn(II) , um estudo potenciométrico foi realizado, com eletrodo de vidro combinado em

força iônica 1,00 M e a 25°C. Encontrou-se para as espécies β_1 e β_2 os valores de $4,4 \pm 0,4$ e $1,5 \pm 0,6$, respectivamente, sem a evidência da formação de complexos polinucleares^[190]. Nesse mesmo trabalho os autores estudaram a relação das constantes de estabilidade β_1 dos azidos complexos dos metais de transição, observando obediência à regra de Irving-Williams.

Outro estudo potenciométrico levou à determinação das constantes de estabilidade globais, β_1 e β_2 , para os azido complexos de cobalto (II) e manganês (II), verificando, também, a não existência de formação de complexos polinucleares em força iônica unitária^[191].

Sobre a interação do par manganês(II)/manganês(III), existe na literatura publicações analisando este sistema redox^[51,52], bem como estudos cinéticos da reação entre íons manganês (III) com ácido azotídrico^[192].

Outros estudos com manganês focalizaram a cinética e a estequiometria da reação de oxidação entre manganês (III) e peróxido de hidrogênio e da reação de complexação entre manganês (III) e ácido azotídrico, ambos em solução de ácido perclórico^[193,194]. Ainda sobre manganês (III), uma excelente revisão foi realizada mencionando o uso de seus compostos em análise titrimétrica^[195].

Trabalhos realizados com eletrodos ion-seletivos para determinação de manganês(II)^[196,197], bem como a aplicação de membranas de borracha de silicone na construção de eletrodos ion-seletivos para este cátion^[198], são encontrados na literatura nos últimos anos.

Finalmente, apesar de termos utilizado um método potenciométrico indireto, pois os eletrodos de ion-seletivos não são adequados para o uso em altas concentrações de ligante, encontramos

artigos descrevendo a construção e propriedades de um eletrodo ion-seletivo de manganês(II). Segundo este estudo há possibilidade de aplicação do eletrodo em uma faixa de concentração de 10^{-1} a 10^{-8} M, com tempo de resposta de 15 segundos. Contém também uma apreciação sobre os coeficientes de seletividade potenciométricos obtidos pelo método das soluções separadas [199].

III . CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTUDO DA
DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE
ESTABILIDADE DE COMPLEXOS

III.1 - SOBRE A IMPORTANCIA E A UTILIZAÇÃO DAS CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE COMPLEXOS

A origem mais recente sobre a importância do estudo da formação de complexos parece estar ligada a publicação da tese de J. Bjerrum, que avaliou a formação de aminocomplexos e o respectivo cálculo das constantes de equilíbrio. A partir deste trabalho, em 1940, este campo ganhou maior impulso, muito embora já houvessem sido publicados no início do século trabalhos importantes para a Química Analítica [200].

O estudo da determinação de valores numéricos, os quais correspondam à extensão da formação dos complexos, tem como premissa, na maioria das vezes, estabelecer a composição dos complexos. Porém muitas outras informações podem ser obtidas destes estudos, visando aplicações como:

a) Cálculo de outras constantes de estabilidade, ou de outras funções termodinâmicas.

b) Obtenção de conjunto de propriedades espectroscópicas como, por exemplo, absorptividades molares.

c) Obtenção de dados cinéticos e eletroquímicos.

d) Desenvolvimento e introdução de novos processos analíticos para separação ou identificação de espécies, sejam por via úmida, seca ou instrumentais.

e) Obter informações sobre a natureza química das ligações entre o íon metálico e o ligante, etc.

Dessa forma, cada estudo realizado terá em vista seus próprios objetivos, mas com as constantes de formação assumindo sempre um relevante papel.

III.1.1 - A formação de complexos mononucleares.

Os fatores mais importantes que determinam a formação de um complexo mononuclear do tipo ML_n , os quais estão relacionados entre si, são:

a) A interação entre um íon metálico M e o ligante L, que pode ser um ânion ou uma molécula neutra, agindo como bases de Lewis. Considerando esta interação metal-ligante puramente eletrostática e comparando os íons de mesma carga, verificamos que a constante de estabilidade do complexo formado é inversamente proporcional ao raio iônico. Dessa forma, os complexos serão mais estáveis quanto menor o raio iônico, sendo porém válida esta afirmação para os íons do mesmo período.

Quando átomos de diferentes cargas são comparados, o potencial iônico deve ser considerado em vez do raio iônico, e neste caso o primeiro pode ser tomado como uma medida de atração do átomo metálico pelo seus ligantes que lhe repõem os elétrons.

Considerando também que, na maioria dos casos, a formação de um complexo significa uma competição entre íons metálicos e prótons em relação ao ligante, juntamente com interações com a água e eletrólito utilizados, espera-se uma correlação entre a constante de estabilidade, K_n , e a constante de dissociação ácida do ligante, K_a , porém em alguns casos uma ordem inversa foi encontrada.

b) As características eletrônicas do metal e do ligante. A capacidade de formação de complexos de íon metálicos de transição é frequentemente caracterizada pela sua ordem de estabilidade. Neste sentido a série de Irving-Williams, que relaciona os íons com o tamanho e energia de ionização de seu segundo elétron, mostra um aumento progressivo das constantes partindo do manganês para o cobre e

descrescendo para o zinco, e é válida para a maioria dos complexos onde os ligantes tenham oxigênio ou nitrogênio como átomos doadores.

c) Números de átomos doadores no ligante, pois quando comparamos complexos formados por ligante monodentados e polidentados, observamos uma maior estabilidade para estes últimos, devido a um aumento estabilidade termodinâmica e cinética decorrentes da formação de anéis quelatos.

d) Fatores estéricos do ligante ou do complexo formado, onde a introdução de ligantes volumosos pode originar uma diminuição na estabilidade dos complexos.

e) Fatores termodinâmicos como, por exemplo, no caso de estudos em meio aquoso onde o cátion está fortemente complexado por moléculas de água. Neste caso a coordenação do cátion a um outro ligante ocorrerá quando este último formar uma ligação mais forte que a da água, havendo o deslocamento de uma ou mais moléculas de água da esfera de hidratação do íon metálico.

f) Fatores cinéticos como, por exemplo, a probabilidade de colisão entre as espécies envolvidas que facilitará, ou não, a formação de um determinado complexo.

g) As atividades relativas do íon metálico e do ligante, onde a força iônica atua sobre as atividades destas espécies afetando diretamente os equilíbrios envolvidos. Assim, o valor da constante de estabilidade dependerá da força iônica do meio, e normalmente, no meio onde a força iônica for baixa, a constante de estabilidade tende a diminuir e em força iônica alta, o inverso ocorrerá. O efeito da força iônica, porém, não pode ser explicado tão facilmente, pois que depende de vários fatores. Mudanças apreciáveis e até inversão da tendência ocorre frequentemente em forças iônicas superiores a 1 M.

III.1.2 - Constantes de equilíbrio termodinâmicas, estequiométricas ou condicionais e globais de formação.

Através da contribuição trazida por Bjerrum^[201,222], podemos considerar que a substituição das moléculas do solvente, na maioria dos casos a água, pelo ligante, ocorre em etapas sucessivas. Tendo em vista os fatores mencionados acima, isso deverá ficar mais evidente se os complexos formados possuírem uma relativa estabilidade, como normalmente se espera no caso dos íons azoteto.

A extensão de cada etapa da complexação é dada pela relação entre as atividades das partículas participantes, ou seja, pela constante de equilíbrio termodinâmica.

As constantes de equilíbrio termodinâmicas, porém, podem ser obtidas somente em condições especiais, como:

a) Em soluções muito diluídas, onde as concentrações são praticamente iguais as atividades, como por exemplo, em soluções de concentração menores que 10^{-3} M. Esta condição fica restrita quase que somente ao estudo dos complexos de alta estabilidade.

b) Em soluções onde os coeficientes de atividade possam ser teoricamente determinados, como por exemplo, em soluções levemente diluídas. Nesse caso, torna-se difícil a obtenção dos coeficientes de atividade individuais de todas as espécies envolvidas, principalmente quando são formados complexos fracos, onde é necessária uma alta concentração de ligante.

c) Em soluções de diferentes forças iônicas, I , onde a constante de equilíbrio termodinâmica é conseguida através da extrapolação das constantes de equilíbrio até a diluição infinita.

Tendo isto em vista e, de acordo com o princípio que estabelece que "os coeficientes de atividade de todas as espécies iônicas,

presentes em pequenas frações em relação a concentração total do eletrólito, são constantes em um meio de força iônica constante"^[201], utiliza-se normalmente soluções contendo um eletrólito "inerte" para ajustar e manter constante a força iônica.

A utilização de um eletrólito razoavelmente inerte, em alta concentração, para que a concentração total de eletrólitos permaneça constante na solução em análise, têm sido muito estudada^[203-205], e os sais mais utilizados são os percloratos de lítio e de sódio.

Quando fixamos a força iônica, por exemplo, em 2,0 M, podemos considerar que as espécies não estão presentes em atividades, α , mas sim em concentração moles por litro, M. Nestas condições as constantes obtidas, em vez de termodinâmicas, são constantes de estabilidade estequiométricas ou condicionais, K_n , as quais avaliam a extensão de cada etapa de formação dos complexos.

Assim sendo, omitindo as cargas e a presença do solvente para simplificação, estas mesmas constantes podem ser representadas por:

Quando, porém, multiplicamos as constantes de estabilidade estequiométricas individuais, obtemos como produto as constantes de estabilidade globais de formação, β_n , que são muitas vezes mais próprias aos métodos experimentais utilizados para o estudo dos

complexos.

Obtemos, desta forma:

Finalmente cabe ressaltar que muitos textos clássicos estão disponíveis na literatura abordando aspectos teóricos e detalhes experimentais sobre a formação de equilíbrios, assim como métodos de cálculo referentes a determinação de constantes de estabilidade^[204-210].

III.2 - ALGUMAS DEFINIÇÕES

Diversas funções foram criadas para auxiliar a interpretação dos equilíbrios e o cálculo da determinação das constantes de estabilidade. Através de medidas experimentais podemos determinar, direta ou indiretamente, funções simples como o número médio de ligantes, $\bar{n}$, o grau de complexação, $F_O(L)$, e o grau de formação da espécie, α_i , os quais são muito úteis para o estudo e avaliação da formação de complexos.

III.2.1 - Número médio de ligantes ($\bar{n}$).

Adotando a concentração total ou analítica do íon metálico como C_M , podemos representá-la pela equação:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] = \sum_{i=0}^n [ML_i]$$

Da mesma forma, a concentração analítica do ligante, C_L , pode ser expressa por:

$$C_L = [L] + [ML] + 2 [ML_2] + \dots + n [ML_n] = [L] + \sum_{i=1}^n i [ML_i]$$

Mas como $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \longleftrightarrow [ML_n] = \beta_n \cdot [M][L]^n$, então podemos relacionar C_M e C_L com as constantes de equilíbrio globais, da seguinte forma:

$$C_M = [M] + \beta_1 \cdot [M][L] + \beta_2 \cdot [M][L]^2 + \beta_3 \cdot [M][L]^3 + \dots + \beta_n \cdot [M][L]^n, \text{ ou}$$

$$C_M = [M] \sum_{i=0}^n \beta_i [L]^i$$

$$C_L = [L] + \beta_1 \cdot [M][L] + 2\beta_2 \cdot [M][L]^2 + 3\beta_3 \cdot [M][L]^3 + \dots + n\beta_n \cdot [M][L]^n$$

$$C_L = [L] + [M] \sum_{i=1}^n i\beta_i [L]^i$$

Dessa forma a "função de formação" ou "número médio de ligantes", $\bar{n}$, função introduzido por Bjerrum, descreve a extensão da formação dos complexos, segundo Beck^[212], como:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} = \frac{[\text{ligante coordenado}]}{C_M} \quad \text{e após}$$

a substituição de C_L e C_M , na equação acima, temos:

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \dots + n[ML_n]}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n]}$$

Relacionando, então, $[ML_n] = \beta_n [M][L]^n$, temos como resultado:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 \cdot [L] + 2 \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 + 3 \cdot \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + n \cdot \beta_n \cdot [L]^n}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}$$

$$\text{ou} \quad \bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^n i \beta_i \cdot [L]^i}{\sum_{i=0}^n \beta_i \cdot [L]^i}$$

Quando, na prática, empregamos uma elevada concentração analítica de ligante, C_L , e os complexos formados são fracos, o valor de $\bar{n}$ pode ser calculado, considerando $C_L = [L]$, e utilizando a equação:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 \cdot [L] + 2 \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 + 3 \cdot \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + n \cdot \beta_n \cdot [L]^n}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}$$

Mas, quando o sistema em estudo proporciona complexos fortes, ou moderadamente fortes, a igualdade acima não pode ser considerada como sendo absoluta. Nesses casos calcula-se, em uma primeira aproximação, o valor de $\bar{n}$ também através da igualdade $C_L = [L]$, corrigindo-se em seguida para valores mais exatos, recorrendo a expressão:

$$[L] = C_L - \bar{n} \cdot C_M$$

Os novos valores de ligante livre obtidos são utilizados para calcular novamente os valores de $\bar{n}$, os quais por sua vez originarão outros valores de $[L]$. Esse cálculo é repetido iterativamente até que não haja mais variação.

Dessa forma, mesmo sem a utilização das concentrações analíticas do metal, C_M , ou do ligante, C_L , pode-se determinar os valores numéricos de $\bar{n}$ através do conhecimento experimental das concentrações de ligante livre, $[L]$.

Pode-se, também, prever a formação de complexos sucessivos através da construção de gráficos de E, ou E^0 , contra o logaritmo das concentrações de ligante. Avaliando estas curvas, os coeficientes angulares das retas formadas, em qualquer ponto, fornecerão valores iguais ao número médio de ligantes dos complexos existentes. Assim, em uma mistura de complexos, obtem-se uma curva cujo coeficiente angular se relaciona, em cada ponto, com o $\bar{n}$ através da seguinte equação:

$$\frac{(\Delta E^{\circ})_{c.c.}}{\Delta \log [L]} \cong \frac{\partial E_{c.c.}^{\circ}}{\partial \log [L]} \cong \frac{0.05916}{n_e} \cdot \bar{n}$$

Em qualquer caso, o número médio de ligantes encontrado pode assumir valores desde zero, quando não ocorre complexação, ou até próximo ao valor do número máximo de coordenação do metal em meio complexante.

III.2.2 - Grau de complexação ($F_0(L)$)

Outra função que pode ser também utilizada para demonstrar a extensão da formação de complexos é o "grau de complexação" ou "função de Fronaeus"^[211], $F_0(L)$. Mais simples que o "número médio de ligantes", expressa a relação entre a concentração analítica, C_M , do ion metálico e a sua concentração livre em equilíbrio, $[M]$.

Dessa forma, temos:

$$F_0(L) = \frac{C_M}{[M]}$$

e a relação com as concentrações das diversas espécies em equilíbrio pode ser obtida através da equação:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] \quad \text{resultando em}$$

$$F_0(L) = \frac{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]}{[M]}$$

Porém como $[ML_n] = \beta_n [M][L]^n$, temos:

$$F_0(L) = 1 + \beta_1 [L]^1 + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots + \beta_n [L]^n$$

Ou então, resumidamente:

$$F_0(L) = 1 + \sum_{n=1}^n \beta_n [L]^n$$

Estas considerações aplicam-se também aos sistemas que apresentam cátions de um mesmo metal em dois diferentes estados de oxidação, M^{m+} e M^{n+} . Nesse caso a relação inicial $C_M(\text{ox})/C_M(\text{red})$, em meio não complexante, torna-se $[M^{m+}]/[M^{n+}]$ após a complexação.

O "grau de complexação", sendo a relação dessas duas expressões, quando obtido por medidas potenciométricas toma a forma:

$$F_0(L)_{\text{ox,red}} = \frac{F_0(L)_{\text{ox}}}{F_0(L)_{\text{red}}} = \frac{C_{M(\text{ox})} \cdot [M^{n+}]}{C_{M(\text{red})} \cdot [M^{m+}]}$$

Estudando-se um sistema onde os complexos formados envolvam um cátion metálico em somente um estado de oxidação, a função $F_0(L)$ assume sempre valores maiores que a unidade. Caso contrário, a função $F_0(L)_{\text{ox,red}}$ pode adquirir valores menores, iguais ou maiores que a unidade, porém nunca negativos, dependendo da extensão com que os cátions de um ou outro estado de oxidação foram complexados.

Percebe-se, dessa forma, que em sistemas mononucleares, o grau de complexação é função somente da concentração de equilíbrio do ligante, independentemente da concentração analítica do metal, C_M . Em sistemas polinucleares, porém, cujos estudos não fazem parte do presente trabalho, o "grau de complexação" varia com C_M .

III.2.3 - Determinação potenciométrica de $F_0(L)$.

A expressão do "grau de complexação", $F_0(L)$, é muito familiar no estudo de complexos, aparecendo em muitos trabalhos. Isto pode ser atribuído ao fato de que a sua obtenção é possível por diferentes técnicas, entre elas, a potenciometria.

Na potenciometria, mede-se a variação do potencial de um eletrodo indicador reversível contra um eletrodo de referência, de potencial fixo, ambos mergulhados na solução em estudo. Trabalhando-se em força iônica e temperatura constantes, o potencial do eletrodo indicador pode ser relacionado, não apenas com a atividade, mas também com a concentração do íon metálico investigado.

Obviamente para que as medidas possam estar dentro do erro experimental, o potencial anotado deve se relacionar e obedecer a Equação de Nernst e cada medida, para que possa ser considerada uma função da concentração do ligante, deve ser efetuada na ausência e na presença deste agente complexante.

Assim o potencial do eletrodo, na ausência do agente complexante, para o sistema M^{n+}/M a 25°C , é dado por:

$$E_s = E_s^\circ + E_j - E_{\text{ref.}} + \frac{0,05916}{n_e} \log C_M \cdot \gamma_M^{n+}$$

Porém, podemos considerar que o potencial condicional, ou formal, do sistema, $E_s^{\circ'}$, engloba alguns fatores que se mantêm constantes, embora com valores individuais nem sempre conhecidos. Dessa forma, trabalhando-se em condições experimentais bem definidas, como em força iônica constante, para que os coeficientes de atividade e os potenciais de junção permaneçam relativamente constantes, temos:

$$E_s^{\circ'} = E_s^{\circ} + E_j - E_{\text{ref.}} + \frac{0,05916}{n_e} \log \gamma_M^{n+}$$

Então a equação do potencial do eletrodo, na ausência do agente complexante, quando $C_M = [M]$, simplificadamente torna-se

$$E_s = E_s^{\circ'} + \frac{0,05916}{n_e} \log C_M$$

Na presença do agente complexante, a concentração do metal livre diminui e o potencial E_s sofre um deslocamento para E_c , porém relacionando-se ainda com o mesmo potencial $E_s^{\circ'}$. Este novo potencial, E_c , é uma função da concentração de equilíbrio do metal livre, $[M]$, e pode ser expressado por:

$$E_c = E_s^{\circ'} + \frac{0,05916}{n_e} \log [M]$$

Subtraindo-se esta última equação daquela na ausência do agente complexante, temos:

$$-\Delta E_{c,s} = \frac{0,05916}{n_e} \cdot \log C_M/[M]$$

Como $F_0(L) = C_M/[M]$, a equação acima assume a forma:

$$-\Delta E_{c,s} = \frac{0,05916}{n_e} \cdot \log F_0(L)$$

Finalmente $F_0(L)$ pode ser representado por:

$$F_0(L) = \text{antilog} \left(\frac{-\Delta E_{c,s} \cdot n_e}{0,05916} \right)$$

Observando esta última equação, verificamos que $F_0(L)$ é função somente da variação de potencial, $-\Delta E_{c,s}$. Esse potencial, porém, depende das concentrações metálicas que estão diretamente ligadas às concentrações do agente complexante.

Para sistemas envolvendo um mesmo metal em dois estados de oxidação diferentes, uma equação semelhante é encontrada^[3].

$$F_0(L)_{(ox,red)} = \text{antilog} \left(\frac{-\Delta E_{c,s(ox,red)} \cdot (m_e - n_e)}{0,05916} \right)$$

Assim, obtidos diversos valores experimentais de $F_0(L)$, através de um método potenciométrico e em diversas concentrações de ligantes, podemos calcular as constantes de formação de complexos sucessivos utilizando um processo de cálculo apropriado.

III.2.4 - Grau de formação da espécie (α_i).

Para representar a fração de metal convertido em determinada espécie, Bjerrum introduziu o "grau de formação da espécie"^[212]. O grau de formação, α_i , permite conhecer a proporção relativa das diversas espécies em equilíbrio num dado sistema. Dessa forma representamos o grau de formação, por:

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_M} \quad , \quad \text{ou por}$$

$$\alpha_i = \frac{\beta_i \cdot [M] \cdot [L]^i}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n]}$$

Assim, dividindo o numerador e o denominador por $[M]$, temos:

$$\alpha_i = \frac{\beta_i \cdot [L]^i}{1 + \beta_1 \cdot [L]^1 + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}$$

Como $F_0(L) = 1 + \beta_1 \cdot [L]^1 + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n$, a equação acima reduz-se a:

$$\alpha_i = \frac{\beta_i \cdot [L]^i}{F_0(L)}$$

Somando-se as diversas frações de metal, onde α_0 representa a fração de metal não complexado, resultando na totalidade de metal, encontramos a unidade.

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots + \alpha_n = 1, \quad \text{logo podemos escrever}$$

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{F_0(L)}$$

E obtemos a equação abaixo, que permite encontrar a composição percentual do sistema:

$$\alpha_i = \alpha_0 \cdot \beta_i \cdot [L]^i$$

III.3 - SOBRE OS MÉTODOS COMPETITIVOS PARA O ESTUDO

DA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

Para a determinação de constantes de equilíbrio de um sistema onde um cátion metálico, M , é complexado por um ligante, L , é necessário, além das concentrações totais do metal e do ligante conhecidas, determinações experimentais que forneçam:

a) A concentração do metal livre, $[M]$, em equilíbrio após a complexação, ou,

b) A concentração do ligante livre, $[L]$, em equilíbrio após a complexação, ou,

c) A concentração dos complexos formados.

A literatura apresenta textos clássicos que mencionam vários métodos para a determinação das constantes de estabilidade^[205-208].

Estes métodos utilizam-se sempre de uma propriedade física ou química do sistema cuja mudança, como resultado da formação do complexo, pode ser acompanhada e medida. A escolha do método mais apropriado, e consequentemente da propriedade mensurável, está em relação direta com o sistema estudado.

Dessa forma, propriedades coligativas, óticas, calorimétricas, cinéticas, eletrométricas, de partição, de solubilidade, de troca-iônica, entre outras, têm sido frequentemente utilizadas^[213]. Os métodos potenciométricos, pela sua possibilidade de variação, pela precisão, e também pelo baixo custo, foram e têm sido ainda muito utilizados.

Através, então, destas medidas experimentais procura-se determinar $[M]$, $[L]$, ou $[ML_n]$ e a partir destas, encontrar uma das duas funções básicas auxiliares para o cálculo das constantes de

equilíbrio, já descritas, o número médio de ligantes, $\bar{n}$, e o grau de complexação, $F_0(L)$.

Ocorre, porém, que nem sempre é possível determinar diretamente a concentração de um dos reagentes ou dos complexos formados, como, por exemplo, em medidas potenciométricas onde não exista um eletrodo suficientemente reversível ou preciso.

Neste caso podemos introduzir no sistema em análise uma terceira espécie, M' , L' ou ML'_n , que atue como um sistema indicador auxiliar. Esta terceira espécie deverá ter a propriedade de interagir com um dos componentes em estudo, M , L ou ML_n , e permitir que se determine experimentalmente sua concentração em equilíbrio, antes e após a reação de complexação principal, através de alguma das propriedades físicas ou químicas mencionadas.

Assim, estas reações competitivas entre as espécies, originaram métodos indiretos de determinação de constantes de equilíbrio, denominados de Métodos Competitivos.

Quando empregamos métodos competitivos, porém, devemos conhecer, ou então, determinar previamente, as constantes de equilíbrio dos complexos formados pelo sistema indicador auxiliar, para que se possa empregar no cálculo das constantes de formação do sistema principal.

III.3.1 - Classificação dos métodos competitivos.

A literatura traz diversos estudos baseados em reações competitivas, onde podemos destacar uma classificação [208, 213, 228]:

III.3.1.1 - Métodos que utilizam um segundo metal como indicador.

Neste caso, o metal em estudo, M, e o auxiliar, M', cujo par M^{n+}/M' se relaciona com a concentração de equilíbrio dos íons do sistema, competem pelo ligante L dando origem a duas séries de complexos, ML_m e $M'L_n$, respectivamente:

As constantes de formação dos complexos do metal auxiliar, $M'L_1$, $M'L_2$, $M'L_3$... $M'L_n$, devem ser conhecidas, ou então, determinadas. As constantes de equilíbrio do sistema em estudo ML_1 , ML_2 , ML_3 ... ML_n , podem ser calculadas através das medidas da concentração do metal auxiliar livre, [M], na presença do ligante, antes e depois da adição do cátion metálico em estudo.

Obviamente, para que seja possível a utilização deste método, o metal auxiliar deve possibilitar medidas de equilíbrios por alguma técnica experimental. Deve existir também uma relação matemática que identifique a variação medida com a concentração de ligante livre, [L], ou, mais raramente, com o metal em estudo.

Eletrodos redox, como por exemplo, fios de platina, eletrodos metálicos, eletrodos de terceira ordem [214] e eletrodos de amálgama

têm sido utilizados como indicadores para uma série de íons metálicos, sendo o último tipo mais satisfatório devido a sua reversibilidade, desde que não haja qualquer traço de oxigênio na solução [205].

Este método tem sido muito utilizado neste Instituto para o estudo da formação de complexos [43, 215, 229].

III.3.1.2 - Métodos que utilizam um segundo ligante como indicador.

Neste método, as duas espécies de ligantes, L e L', competem por um único íon metálico, originando também duas séries de complexos, ML_m e ML'_n , respectivamente, onde a formação dos complexos ML_n é acompanhada, por exemplo, através de medidas da concentração da espécie auxiliar livre:

Da mesma forma que no método anterior, uma função matemática deve relacionar ou a concentração de ligante principal, [L], ou a concentração de ligante auxiliar, [L'], ou até de um de seus complexos ML'_m , com o metal em estudo [213].

Eletrodos de segunda ordem, para a determinação de alguns ligantes aniônicos, como sulfetos e haletos, assim como eletrodos redox, quando reversíveis e se somente uma forma, por exemplo a reduzida, coordenar com o metal, podem ser utilizados [205, 213].

A aplicação de um método que utiliza dois ligantes na presença de um único íon metálico pode resultar em complicados sistemas,

ocorrendo a formação de complexos mistos do tipo $ML_p'L_q$. Alguns trabalhos realizados neste Instituto demonstram bem este aspecto [216,217].

III.3.1.3 - Métodos que utilizam um halogênio como indicador.

Utilizado principalmente em estudos de haletos metálicos, onde a concentração de ligante livre, $[L]$, pode ser calculada a partir da determinação da concentração de halogênio livre, desde que sejam conhecidas as constantes de equilíbrio dos íons polihaleto.

As duas séries de complexos podem ser representadas por:

Em relação a este método, equilíbrios envolvendo o íon Hg^{+2} foram estudados com vistas ao complexos com iodeto [218] e brometo [219].

III.3.1.4 - Método que utiliza H^+ como indicador.

Na prática observa-se que boa parcela dos ligantes são bases conjugadas de ácidos fracos, e a complexação ocorre através da competição entre o íon H^+ e o ligante. Neste caso, o estudo dos equilíbrios e a obtenção das constantes de estabilidade podem ser feitos através de medidas de pH, pois as adições do metal causarão variações apreciáveis na concentração hidrogeniônica.

Assim, o método que utiliza H^+ como indicador é muito empregado porque proporciona medidas com excelente precisão, constituindo o

método eletrométrico mais comum para o estudo da formação de complexos [220,221].

Outros eletrodos, como os eletrodos metálicos ou os eletrodos de amálgama, por exemplo, não são tão utilizados quanto os eletrodos sensíveis ao íon H^+ . Dessa forma, a maioria dos estudos de equilíbrio, de sistemas do tipo L, H^+ ou M, L, H^+ , é realizada com eletrodo de vidro, que possui resposta bastante confiável.

Eletrodos de quinidrona e de hidrogênio também não são muito utilizados para a determinação das constantes de estabilidade pois, enquanto o primeiro forma complexos com muitos metais, o segundo, apesar de bastante preciso, requer um processo muito trabalhoso.

Mantendo-se, então, condições experimentais adequadas, o eletrodo de vidro pode ser satisfatoriamente empregado para acompanhar as variações de pH que ocorrem durante o processo de complexação. Atualmente dispõem-se de potenciômetros digitais, de grande estabilidade, que permitem medidas com incertezas da ordem de até 0,001 unidades de pH. Eletrodos de alta precisão e sensibilidade, são, neste aspecto, instrumentos muito úteis, empregados com muita frequência nestes trabalhos. Deve haver porém, antes das medições, calibração com uma ou mais soluções de referência, contendo uma concentração de íons H^+ conhecida em meio iônico constante e igual à solução de medida.

Em medidas efetuadas em uma célula composta por duas semi-células, ambas, bem como a ponte salina, devem conter de preferência também o mesmo meio iônico.

O potencial da célula genérica da Figura 2 pode ser representado por:

$$E = E^{\circ'} + \frac{R.T}{F} \ln H^+ + E_j, \quad \text{onde.}$$

Figura 2 - Esquema de uma célula potenciométrica genérica^[213].

E^0 = somatória do potencial do eletrodo de referência da semi-célula, dos potenciais padrão e assimétrico do eletrodo de vidro, e do termo considerado constante $\frac{R.T}{F} \ln \gamma H^+$.

E_j = potencial total de difusão gerado em qualquer junção líquido-líquido dentro da célula.

Nessas medidas teremos, então, um tampão do tipo L/HL onde o primeiro valor de pH, pH_1 , é deslocado para pH_2 , após a adição do íon metálico, e através de várias medições podemos obter valores de $\bar{n}$ e de $[L]$, e a partir destes, as constantes de estabilidade.

Da mesma forma que nos outros métodos, os valores das constantes de formação do sistema auxiliar devem ser conhecidos, correspondendo aqui, ao valor do pK do ácido formado. Não havendo outras reações, podemos representar as duas séries de complexos por:

A literatura apresenta, desde a introdução deste processo competitivo^[222], vários trabalhos relacionados direta ou indiretamente com este método^[223-225].

III.3.1.5 - Algumas desvantagens dos métodos competitivos.

Os processos competitivos devem ser utilizados somente quando não há possibilidade de se efetuarem medidas diretas, pois apresentam alguns cuidados, como:

a) O conhecimento ou a determinação prévia das constantes de formação dos complexos formados pelo sistema auxiliar, para o emprego no cálculo das constantes de equilíbrio do sistema em estudo. Obviamente, quando emprega-se valores das constantes dos complexos formados pelo sistema auxiliar pouco precisos, tende-se a aumentar o erro na determinação das constantes do sistema principal.

b) A faixa de concentração de trabalho das espécies envolvidas deverá ser tal que permita existir realmente um equilíbrio competitivo, conseqüentemente a diferença de estabilidade entre os dois sistemas envolvidos, o principal e o auxiliar, não deverá ser muito grande.

c) Quando aumentamos o número de espécies participantes no sistema em estudo, devemos ter em mente que estas interações podem originar a formação de complexos mistos, polinucleares ou hidroxocomplexos. Um estudo preliminar poderá fornecer indicações sobre estas possíveis interações, e nesse caso, cálculos mais trabalhosos serão necessários para obtenção dos valores finais.

d) A utilização dos métodos competitivos leva, via de regra, a determinação do número médio de ligantes, $\bar{n}$, função que requer um tratamento mais elaborado do que o grau de formação da espécie, $F_0(L)$.

Decorre disso, que os cálculos que levarão aos valores das constantes de estabilidade serão também mais trabalhosos.

e) O emprego de eletrodos íons-seletivos para a determinação de ânions ou de cátions metálicos, embora apresentando bons resultados até em altas concentrações de eletrólitos de suporte, ainda não são adequados em estudos deste tipo^[226].

III.3.1.6 - Algumas desvantagens dos métodos competitivos que utilizam H^+ como indicador.

Além das desvantagens já mencionadas, a utilização de H^+ como sistema indicador oferece, ainda, outras dificuldades como:

a) A concentração de H^+ não deve ser muito extrema pois as variações de pH tornam-se muito pequenas, aumentando o erro das medidas, e nem muito próxima da neutralidade (10^{-7} M), pois a dissociação da água não será mais desprezível.

b) Para que haja uma variação sensível de pH, a concentração de íon metálico adicionada não poderá ser muito pequena.

c) Quando trabalhamos com complexos muito fracos, é necessário, às vezes, utilizar tampões de pH elevado, condição em que o íon metálico pode hidrolizar.

d) A ocorrência eventual de processos de oxido-redução, como reações secundárias, gerando consumo ou liberação de prótons, resulta em valores de número médio de ligantes errôneos.

Entretanto há numerosas situações em que se pode utilizar com vantagens este sistema competitivo. Os complexos de Mn(II) com íons azoteto, objeto desta dissertação, foram convenientemente estudados em tampões de HN_3/N_3^- por método competitivo, através de medidas de pH.

III.3.2 - Descrição experimental do método potenciométrico indireto.

O método potenciométrico indireto baseia-se no acompanhamento da variação do pH, antes e após a adição do cátion metálico, em soluções tampão de HL/L de composição conhecida.

Assim, o íon N_3^- , utilizado no nosso trabalho, apresenta propriedades que possibilitam sua utilização neste método, pois origina na presença de íons H^+ , provenientes da adição de ácido forte $HClO_4$, o ácido fraco HN_3 , com constante de ionização da ordem de 10^{-5} , estabelecendo um sistema tampão.

As concentrações das espécies em equilíbrio podem, então, ser obtidas através de balanços de massa, utilizando as concentrações analíticas de NaN_3 e HN_3 , recorrendo também à determinação do pH da solução tampão. Utilizando a equação de Henderson-Hasselbalch, podemos obter a constante de ionização, ou o pK, do HN_3 na força iônica 2,00 M e a $25^\circ C$ [227,228]. Os valores de pH medidos devem expressar concentração hidrogeniônica em vez da atividade desses íons.

Todavia, quando ocorre a adição de um certo volume de solução de íons metálicos, o íon N_3^- age como ligante, em relação a esses íons, mas também como componente de uma solução tampão, constituída pelo ácido fraco, HN_3 , e pelo seu sal sódico, NaN_3 . Nesse caso, a concentração do ligante diminui, devido à formação de complexos, e o pH da solução, pH_1 , sofre uma variação que indica uma nova condição de equilíbrio, pH_2 . Com base nesses dados, e nas concentrações analíticas de trabalho, novos balanços de massa são realizados para se avaliar a concentração do ligante livre, $[N_3^-]$, após a complexação, e o número médio de ligantes, $\bar{n}$, os quais possibilitarão chegar aos valores das constantes de estabilidade do sistema [29].

Resumindo, para o estudo do sistema $Mn(II)/N_3^-$ efetuaram-se

medidas de pH condicional em soluções tampão contendo azoteto de sódio e ácido perclórico, ou seja, foram feitas titulações de soluções tampão de N_3^-/HN_3 utilizando como titulante uma solução de Mn(II) , mantendo a força iônica 2,0 M, ajustada com solução de perclorato de sódio, e a temperatura controlada em $(25.0 \pm 0,1 ^\circ\text{C})$.

III.3.3 - Cálculo do número médio de ligantes.

Como mencionado, através da primeira medida de pH da solução tampão L/HL inicial, pH_I , de volume inicial V_I , pode-se obter as concentrações das espécies presentes em equilíbrio.

Devidamente corrigida pelo coeficiente angular de resposta potenciométrica, "slope", do eletrodo utilizado, a leitura do pH nos mostra a acidez do sistema segundo a fórmula :

$$[\text{H}^+] = \text{antilog} (-\text{pH})$$

Porém, se adotarmos pH_I e pH_F como sendo os valores de pH medidos antes e após adição do íon metálico, respectivamente, temos que:

$$[\text{H}^+] = \text{antilog} (-\text{pH}_I) \quad \text{e}$$

$[\text{H}^+] = \text{antilog} (-\text{pH}_F)$, e conseqüentemente o novo equilíbrio pode ser representado por:

cargas são omitidas por simplificação.

Podemos, então, calcular a constante de ionização condicional,

através do pK, utilizando a equação de Henderson-Hasselbach para as concentrações analíticas envolvidas, da forma como segue:

$$K = \frac{[H] \cdot [L]}{[HL]} \quad \therefore \quad [H] = \frac{K \cdot [HL]}{[L]}, \text{ logo}$$

$$pH = pK + \log \frac{[L]}{[HL]}, \quad \text{que}$$

aplicada na condição inicial, onde não ocorre diluição e aumento de acidez pela adição do íon metálico, fornece:

$$pK = pH_{I_1} - \log \frac{[L_{I_1} + H_{I_1}]}{[HL_{I_1} - H_{I_1}]}$$

Porém quando adicionamos a solução do íon metálico, ocorre diluição da solução do tampão, seguido de consumo do ligante, devido à formação de complexos. Além disso haverá variação do pH, decorrente da alteração do equilíbrio pela complexação, bem como em função da acidez da solução do íon metálico.

Considerando, então, V_M , como sendo o volume da solução do íon metálico adicionado, C_{M_1} , como a concentração inicial do íon metálico e H_{M_1} como a acidez dessa solução, devemos, primeiramente, corrigir as concentrações em equilíbrio em função da diluição, através das seguintes equações :

$$F_1 = \frac{V_I}{(V_I + V_M)} \quad \text{e} \quad F_2 = \frac{V_M}{(V_I + V_M)} ;$$

$$C_{M_2} = C_{M_1} \cdot F_2 \quad \text{e} \quad H_{M_2} = H_{M_1} \cdot F_2 \quad ;$$

$$L_{I_2} = L_{I_1} \cdot F_1 \quad \text{e} \quad HL_{I_2} = HL_{I_1} \cdot F_1 \quad .$$

Depois, então, considerando a nova condição de equilíbrio em função da acidez da solução do íon metálico adicionada, temos:

Porém através da constante de equilíbrio, K, obtida anteriormente, podemos calcular a nova concentração hidrogeniônica, devida apenas ao efeito da diluição e da acidez da solução do íon metálico, da seguinte forma:

$$K = \frac{[H_{I_3}] \cdot [L_{I_2} - H_{M_2} + H_{I_3}]}{[HL_{I_2} + H_{M_2} - H_{I_3}]}$$

Entretanto, podemos rearranjar a equação acima transformando-a numa equação do 2º grau, que fornecerá o valor de H_{I_3} , permitindo encontrar os valores de HL_{I_3} e L_{I_3} que são, respectivamente, as concentrações de equilíbrio de HL e L, sem considerar a formação de complexos.

Assim, temos:

$$H_{I_3}^2 + \underbrace{(K + L_{I_2} + H_{M_2})}_{b} \cdot H_{I_3} - \underbrace{K \cdot (HL_{I_2} + H_{M_2})}_{c} = 0$$

$$a \cdot x^2 + b \cdot x - c = 0, \text{ e}$$

resolvendo a equação obtemos:

$$HL_{I_3} = HL_{I_2} + H_{M_2} - H_{I_3} \quad \text{e} \quad L_{I_3} = L_{I_2} - H_{M_2} + H_{I_3}$$

Agora, então, podemos introduzir como outra variável o consumo do ligante na formação de complexos, onde o novo equilíbrio pode ser representado como segue:

Dessa forma, conhecendo a variação da concentração do ligante no equilíbrio, podemos calcular o número médio de ligantes, $\bar{n}$, sem esquecer, todavia, que dependendo da região de pH onde as medidas são efetuadas, a própria ionização da água deve ser considerada.

Assim, como a constante de ionização da água, K_w , assume o valor de $1,00 \cdot 10^{-14}$ a 25°C , temos que:

$$OH_1 = \frac{K_w}{H_{I_3}} \quad e \quad OH_2 = \frac{K_w}{H_{F_1}} \quad , \text{ e portanto}$$

a variação da concentração dos íons H^+ deve ser considerada como sendo provocada pela complexação e pelo deslocamento do equilíbrio da água, a qual podemos rearranjar como:

$$H_{I_3} = H_{I_3}' + H_{H_2O}$$

$$H_{F_1} = H_{F_1}' + H_{H_2O} \cdot cpx. \quad , \text{ onde}$$

H_{I_3}' , H_{F_1}' , H_{H_2O} e $H_{H_2O} \cdot cpx.$ são, respectivamente, as concentrações

de íons hidrogênio provenientes da ionização de HL, do deslocamento do equilíbrio devido à complexação, da ionização da água no equilíbrio sem complexação, e da ionização da água no equilíbrio com complexação.

Assim, o novo equilíbrio pode ser escrito como:

HL_{I_4} e L_{I_4} correspondem às concentrações de equilíbrio finais e $\Delta H_{cpx.}$, à variação da acidez livre da solução tampão, devido somente à complexação.

Então, o pH experimental, que é dado pela expressão:

$$\Delta H = H_{F_1} - H_{I_3} \quad , \quad \text{ torna-se.}$$

$$\Delta H = (H_{F_1}' + H_{H_2O, \text{cpx.}}) - (H_{I_3}' + H_{H_2O}).$$

$$\Delta H = \underbrace{H_{F_1}' - H_{I_3}'}_{\Delta H_{\text{cpx}}} + H_{H_2O, \text{cpx.}} - H_{H_2O}.$$

$$\Delta H = \Delta H_{\text{cpx}} + H_{H_2O, \text{cpx.}} - H_{H_2O}, \quad \text{mas como}$$

$$H_{H_2O, \text{cpx.}} = OH_2 \quad \text{e} \quad H_{H_2O} = OH_1, \quad \text{logo}$$

$$\Delta H_{\text{cpx.}} = \Delta H - OH_2 + OH_1, \quad \text{então}$$

os termos OH_2 e OH_1 são relacionados com a constante de ionização da água, K_w , e o termo HL_{I_4} assume a forma:

$$HL_{I_4} = HL_{I_3} - \Delta H_{\text{cpx}} \quad \text{e}$$

$$HL_{I_4} = HL_{I_3} - \Delta H + OH_2 - OH_1$$

O valor de L_{I_4} para o equilíbrio pode, então, ser calculado através da expressão da constante de equilíbrio, em relação a condição final, como:

$$K = \frac{[H_{F_1}] \cdot [L_{I_4}]}{[HL_{I_4}]}, \quad \therefore [L_{I_4}] = \frac{K \cdot [HL_{I_4}]}{[H_{F_1}]}$$

e substituindo em HL_{I_4} , temos:

$$L_{I_4} = \frac{K \cdot (HL_{I_3} - \Delta H + OH_2 - OH_1)}{H_{F_1}}$$

Pela definição do número médio de ligantes, $\bar{n}$, temos:

$$\bar{n} = \frac{\text{ligante complexado}}{\text{concentração do metal}} = \frac{L_{cpx}}{C_M}$$

Mas, através dos balanços de massa do ligante, antes e após a adição do metal, encontramos respectivamente:

$$L = HL_{I_3} + L_{I_3}$$

$$L = HL_{I_4} + L_{I_4} + L_{cpx}$$

Obviamente, igualando as duas equações acima temos como resultado:

$$HL_{I_3} + L_{I_3} = HL_{I_4} + L_{I_4} + L_{cpx}, \text{ e isolando}$$

L_{cpx} e substituindo HL_{I_4} , obtemos:

$$L_{cpx} = HL_{I_3} + L_{I_3} - L_{I_4} - HL_{I_4}$$

$$L_{cpx} = HL_{I_3} + L_{I_3} - L_{I_4} - HL_{I_3} + \Delta H - OH_2 + OH_1$$

$$L_{cpx} = \underbrace{L_{I_3} - L_{I_4}}_{\Delta L} + \Delta H - OH_2 + OH_1$$

ΔL . onde, após a substituição, finalmente encontramos para o número médio de ligantes:

$$\bar{n} = \frac{\Delta L + \Delta H - OH_2 + OH_1}{C_M}$$

IV . C O N S I D E R A Ç Õ E S S O B R E O S P R O C E S S O S
D E C Á L C U L O P A R A A D E T E R M I N A Ç Ã O
D E C O N S T A N T E S D E E S T A B I L I D A D E

IV.1 - CONDIÇÕES NECESSÁRIAS PARA O CÁLCULO DOS VALORES DAS CONSTANTES DE ESTABILIDADE

Quando examinamos, através da literatura, os valores das constantes de formação de complexos encontrados para um mesmo sistema, verificamos a grande divergência existente entre estes valores^[111].

Tendo isto em vista, certos autores^[205,229] recomendam algumas exigências básicas, as quais não se pode ignorar, quando se pretende obter valores finais com um mínimo de segurança e confiabilidade, tais como:

a) A utilização de um método experimental adequado ao sistema, e que seja passível de detectar e determinar todas as espécies presentes, ou alguma influência dessas mesmas espécies.

b) A exatidão e a precisão dos dados obtidos através de medidas experimentais, pois dados mal coletados podem impedir importantes distinções e levar a conclusões errôneas.

c) O conhecimento de todos os equilíbrios relevantes, que devem sempre ser levados em consideração, pois as reações paralelas ou os equilíbrios competitivos, podem, quando ignorados, comprometer a interpretação do sistema.

d) A confiabilidade dos dados auxiliares retirados da literatura e utilizados para o cálculo das constantes, incluindo prévios valores de outras constantes que são necessários, por exemplo, quando ocorre a formação de equilíbrios competitivos.

e) A escolha de um modelo matemático, baseado em considerações químicas, que descreva o mais rigorosamente possível o sistema em estudo.

f) O método de cálculo utilizado para avaliar os valores destas constantes.

A soma de todos estes fatores previne a ocorrência de resultados indesejáveis e pouco satisfatórios, e promove, então, um entendimento mais realista do sistema sob investigação.

Dessa forma, muitos trabalhos têm sido publicados sobre o tratamento dos dados experimentais, obtidos com a finalidade de conhecer os valores das constantes de estabilidade de complexos mononucleares [115, 204-206, 230-235, 272].

Em todos estes estudos procurou-se uma ou mais funções matemáticas que relacionavam as medidas experimentais com as incógnitas, ou seja, com as constantes desejadas.

Como veremos, a maioria destes métodos baseia-se na utilização da função de Bjerrum, $\bar{n}$, da função de Fronaeus, $F_0(L)$, e das funções subsidiárias de Leden $F_1(L)$, $F_2(L)$, $F_3(L)$... $F_{n-1}(L)$.

IV.2 - MÉTODO DA INTEGRAÇÃO DE ÁREA GRÁFICA POR PESAGEM.

Os valores de $F_0(L)$ podem ser obtidos através da integração da curva $\bar{n}$ vs. $\log [L]$, por pesagem do papel milimetrado que corresponda à área representada por essa curva^[236]. Assim, dividindo a curva em trechos, que serão recortados e pesados, a integração permite obter também os valores de $\Delta \log F_0(L)$.

Primeiramente, pesa-se um trecho conhecido do papel milimetrado, considerado como padrão, convertendo-o, em seguida em unidade de área, ou seja, cm^2 . Observando a Figura 3, e de posse desse padrão, percebe-se que cada trecho da curva recortado e pesado pode ser transformado, por simples regra de três, em unidades de área.

Figura 3 - Representação genérica da divisão da curva de formação $\bar{n}$ vs. $\log [L]$ em trechos, utilizados pelo método da integração gráfica por pesagem.

A próxima etapa é converter os valores de área, em cm^2 , em unidades de $\Delta \log F_0(L)$, o que pode ser realizado se considerarmos a equação da integração abaixo:

$$\Delta \log F_0(L) = \bar{n}_1 \cdot (\log[L]_2 - \log[L]_1) + \frac{(\bar{n}_2 - \bar{n}_1) \cdot (\log[L]_2 - \log[L]_1)}{2}$$

Nesse cálculo, porém, a área em questão não é a somatória das áreas de um triângulo e de um retângulo, mas somente a área de um quadrado. Assim, a equação acima assume a forma simplificada, como:

$$\Delta \log F_0(L) = \bar{n}_1 \cdot (\log[L]_2 - \log[L]_1)$$

Antes, porém, retiramos da curva $\bar{n}$ vs. $[L]$, construída no papel milimetrado, a escala que relaciona a distância no papel com os valores de $\bar{n}$ vs. $\log[L]$. Supondo que 1 cm corresponda, na ordenada, a 0,2 unidades de $\bar{n}$, e que 1 cm, na abcissa, a 0,01 unidade de $\log [L]$, logo, o valor de $0,002 \log F_0(L)$ será o correspondente a 1 cm^2 de área calculada. Dessa forma, encontrando a massa de cada trecho escolhido, podemos transformar em unidades de área, e em seguida em unidades de $\log F_0(L)$.

Este método permite somente a obtenção de valores de $F_0(L)$, necessitando, então, de um outro método que auxilie na obtenção dos valores das constantes de formação, e posterior refinamento desses resultados.

Os valores das constantes de equilíbrio para o sistema $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$ foram estudados e determinados também por este método^[27]. Estes resultados foram considerados somente para comparação com outros métodos, e como modo de apresentar um método alternativo para a determinação de constantes de formação. Os erros atribuídos a este método, como diferenças encontradas de até 2% entre as massas padrões utilizadas ou erros nas massas de cada trecho de papel, sob a curva de formação em análise, não tornam este método muito atrativo. Atualmente, tendo em vista a confiabilidade e a rapidez dos métodos gráficos e computacionais, ambos têm sido amplamente utilizados.

IV.3 - MÉTODOS GRÁFICOS.

Os métodos gráficos foram, e são ainda, muito utilizados e os mais importantes desses são descritos abaixo.

IV.3.1 - Método de Bjerrum.

Através da determinação experimental da concentração de ligante livre, e conhecendo-se C_M e C_L , calcula-se o número de ligantes, $\bar{n}$, com a expressão:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M}$$

Dessa forma, para cada valor de $[L]$, teremos um respectivo valor de $\bar{n}$, e podemos construir uma nova curva $\bar{n}$ vs. $\log [L]$. Supondo dois complexos formados, escolhe-se na curva originada, dois valores de $\bar{n}$ quaisquer, por exemplo $\bar{n} = 1$ e $\bar{n} = 2$. Utilizando a curva construída encontra-se os respectivos valores de $[L]$.

Então, recorrendo a equação de "função de Bjerrum", expressada por:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 \cdot [L] + 2 \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 + 3 \cdot \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + n \cdot \beta_n \cdot [L]^n}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}$$

Mas rearranjada, supondo dois complexos, como:

$$\bar{n} + \bar{n} \cdot \beta_1 \cdot [L] + \bar{n} \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 = \beta_1 \cdot [L]^1 + 2 \cdot \beta_2 \cdot [L]^2$$

Calcula-se β_1 e β_2 , montando-se um sistema de duas equações e duas incógnitas:

$$\bar{n} + \bar{n} \cdot \beta_1 \cdot [L] - \beta_1 \cdot [L] = 2 \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 - \bar{n} \cdot \beta_2 \cdot [L]^2$$

Exemplificando a constante β_2 pode tornar-se uma função da constante β_1 , como:

$$\bar{n} + \bar{n} \cdot \beta_1 \cdot [L] - \beta_1 \cdot [L] = \beta_2 \cdot (2 \cdot [L]^2 - \bar{n} \cdot [L]^2)$$

E isolando da equação, a segunda constante se torna:

$$\beta_2 = \frac{\bar{n} + \bar{n} \cdot \beta_1 \cdot [L] - \beta_1 \cdot [L]}{(2 \cdot [L]^2 - \bar{n} \cdot [L]^2)}$$

Apesar de mostrar-se aparentemente simples, este método além de muito trabalhoso, apresenta como um dos principais inconvenientes o fato do cálculo matemático utilizar valores retirados de uma curva traçada, muitas vezes manualmente, sobre dados experimentais.

IV.3.2 - Método de Rossotti-Rossotti.

Este método, considerado também como o das aproximações sucessivas, utiliza a função de Bjerrum:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 \cdot [L] + 2 \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 + 3 \cdot \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + n \cdot \beta_n \cdot [L]^n}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}$$

mas rearranjada como:

$$- \bar{n} = (\bar{n} - 1) \cdot \beta_1 \cdot [L] + (\bar{n} - 2) \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + (\bar{n} - n) \cdot \beta_n \cdot [L]^n$$

Considerando, em uma primeira aproximação, apenas a formação de duas espécies, ML_1 e ML_2 , temos então:

$$- \bar{n} = (\bar{n} - 1) \cdot \beta_1 \cdot [L] + (\bar{n} - 2) \cdot \beta_2 \cdot [L]^2$$

Ou rearranjada como a equação de uma reta:

$$\underbrace{\frac{- \bar{n}}{(\bar{n} - 1) \cdot [L]}}_y = \beta_1 + \underbrace{\frac{(\bar{n} - 2) \cdot [L]}{(\bar{n} - 1)}}_x \cdot \beta_2$$

$$y = a + x \cdot b$$

Dessa forma, construindo um gráfico onde na abcissa esteja $(\bar{n} - 2) \cdot [L] / (\bar{n} - 1)$, e na ordenada, $- \bar{n} / (\bar{n} - 1) \cdot [L]$, encontraremos uma reta cuja intersecção no eixo y fornecerá o valor de β_1 , e a inclinação, o valor de β_2 , em uma primeira aproximação.

Na segunda aproximação, incluímos mais uma espécie, ML_3 , na equação da reta, originando a expressão:

$$\begin{array}{c}
 \frac{-\bar{n}}{(\bar{n}-1) \cdot [L]} \\
 \frac{(\bar{n}-2) \cdot [L]}{(\bar{n}-1)} \\
 \hline
 y
 \end{array}
 = \beta_2 + \frac{(\bar{n}-3) \cdot [L]}{(\bar{n}-2)} \cdot \beta_3$$

$$\begin{array}{c}
 \hline
 x
 \end{array}
 \cdot b$$

$$y = a + x \cdot b$$

A resolução dessa equação, por via gráfica, fornece o valor de β_2 como sendo a intersecção no eixo y, e o valor de β_3 , como a inclinação a nova reta. Esse procedimento é repetido, prosseguindo-se as aproximações, até que se consiga uma reta paralela ao eixo x, indicativo que se chegou ao último complexo.

Uma das principais desvantagens desse método reside no fato de que quando utilizamos valores de número médio inteiro, como por exemplo 1 ou 2, ou muito próximo dos mesmos, ocorre divisão por zero, anulando a função, como podemos observar através das fórmulas mostradas acima.

IV.3.3 - Método de Fronaeus.

Este método baseia-se na relação existente entre o grau de formação, $F_0(L)$, e o número médio de ligantes, $\bar{n}$, ou mais precisamente, na determinação de $F_0(L)$ através da integração gráfica da curva $\bar{n}$ vs. $\log [L]$. Na verdade, os valores das constantes não são obtidos por este processo, mas sim, os valores de $F_0(L)$, os quais possibilitarão a obtenção dos valores finais propriamente ditos.

Assim, quando comparamos as duas equações abaixo, percebemos que o denominador a primeira é igual à função $F_0(L)$:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 \cdot [L]^1 + 2 \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 + 3 \cdot \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + n \cdot \beta_n \cdot [L]^n}{1 + \beta_1 \cdot [L]^1 + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}$$

$$F_0(L) = 1 + \beta_1 \cdot [L]^1 + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n$$

Derivando $F_0(L)$ em relação a $[L]$, e multiplicando por $[L]$, obtemos o numerador da primeira equação, ou seja:

$$\frac{\partial F_0(L)}{\partial [L]} \cdot [L] = \beta_1 \cdot [L]^1 + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n$$

E quando substituímos, temos:

$$\bar{n} = \frac{\frac{\partial F_0(L)}{\partial [L]} \cdot [L]}{F_0(L)} \quad \text{ou} \quad \bar{n} = \frac{\frac{\partial F_0(L)}{\partial [L]} \cdot [L]}{F_0(L)}$$

Mas como $\partial Z/Z = \partial \ln Z$ e $\ln Z = 2,303 \cdot \log Z$, então a equação acima pode ser transformada em:

$$\bar{n} = \frac{\partial \log F_0(L)}{\partial \log [L]} \quad \longleftrightarrow \quad \partial \log F_0(L) = \bar{n} \cdot \partial \log [L]$$

Quando integramos a equação anterior no intervalo de concentração de ligante livre de 0 a [L], obtemos como resultado a função de Franaeus^[211]:

$$\log F_0(L) = \int_0^{[L]} \bar{n} \cdot d \log [L] \quad , \quad \text{ou então integrando}$$

em intervalos menores de concentrações de ligante livre, obtendo:

$$\Delta \log F_0(L) = \int_{[L]_1}^{[L]_2} \bar{n} \cdot d \log [L]$$

Assim, utilizando esta expressão, podemos obter valores de $\log F_0(L)$, e conseqüentemente de $F_0(L)$, a partir de dados experimentais de número médio de ligantes, $\bar{n}$.

A integração desta curva, porém deve ser iniciada com valores de $\bar{n}$ tão pequenos quanto possível, para que possam representar a predominância da primeira espécie, β_1 , e do cátion metálico não complexado.

Assim sendo, quando o $\bar{n}$ é inferior a 0,5, somente a primeira espécie contribui significativamente, e a equação:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 \cdot [L] + 2 \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 + 3 \cdot \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + n \cdot \beta_n \cdot [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}$$

fica reduzida a aproximadamente:

$$\bar{n} \cong \frac{\beta_1 \cdot [L]}{1 + \beta_1 \cdot [L]}$$

Mas se relacionarmos a equação acima com a equação de $F_0(L)$ para estas mesmas condições, ou seja, $F_0(L) = 1 + \beta_1 \cdot [L]$, encontramos:

$$F_0(L) \cong \frac{1}{1 - \bar{n}}$$

Esta equação mostra o valor residual integral, que corresponde ao primeiro valor do processo de integração, ou seja, $F_0(L)_1$ [237], e consequentemente utilizando $\Delta \log F_0(L)$, outros intervalos de integração são obtidos através da equação abaixo, e somados a $\log F_0(L)_1$:

$$\Delta \log F_0(L) = \bar{n}_1 \cdot (\log[L]_2 - \log[L]_1) + \frac{(\bar{n}_2 - \bar{n}_1) \cdot (\log[L]_2 - \log[L]_1)}{2}$$

A integração da curva $\bar{n}$ vs. $\log [L]$ é demonstrada pela Figura 4, onde um pequeno intervalo a ser integrado corresponde a soma das áreas de um pequeno triângulo e de um pequeno retângulo. Obviamente para que possamos considerar um verdadeiro triângulo, é necessário tomar valores de $\Delta \bar{n}$ muito pequenos, exigindo muitos pontos experimentais, o que nem sempre é possível.

Percebe-se, por outro lado, a importância da escolha dos incrementos no início da integração, pois pontos dispersos, e em menor número, provocarão erros mais acentuados.

Obtidos os valores de $F_0(L)$ pelo método de Fronaeus, as constantes podem ser avaliadas, por exemplo, pelo tratamento gráfico de Leden.

Figura 4 - Representação genérica da integração sucessiva de uma curva de formação $\bar{n}$ vs. $\log [L]$, para obtenção dos valores de $F_0(L)$.

IV.3.4 - Método de Leden.

O método de Leden baseia-se no tratamento da função $F_0(L)$, cujos valores podem ser obtidos diretamente através da determinação da concentração de metal livre, $[M]$. Indiretamente os valores de $F_0(L)$, função direta da concentração de ligante livre, $[L]$, também podem ser obtidos, como já demonstramos, utilizando a equação:

$$\log F_0(L) = \int_0^{[L]} \bar{n} \cdot d \log [L]$$

O tratamento original de $F_0(L)$, consiste na obtenção das constantes de estabilidade por extrapolação dos gráficos das funções subsidiárias, $F_i(L)$, em curvas $F_i(L)$ vs. $[L]$, onde i varia de 1 a n .

A partir de uma série de dados de $F_0(L)$, e das respectivas concentrações de ligante livre, pode-se obter os valores correspondentes da primeira função sucessiva, $F_1(L)$. A primeira constante de estabilidade, então, é obtida graficamente através da extrapolação da curva $F_1(L)$ vs. $[L]$, a um limite de $[L]$ igual a zero.

Assim, utilizando a equação :

$$F_0(L) = 1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n \quad , \text{ os}$$

valores de $F_1(L)$ são extraídos da seguinte maneira:

$$F_1(L) = \frac{F_0(L) - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2 \cdot [L] + \beta_3 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^{n-1}$$

A expressão acima descreve a equação de uma curva, com diminuição de uma unidade dos termos exponenciais de $F_0(L)$. Para um limite de $F_1(L)$, com $[L]$ tendendo a zero, ou seja, quando não há ligante, temos:

$$\lim_{[L] \rightarrow 0} F_1(L) = \beta_1$$

Conhecido o valor de β_1 , relativo ao complexo ML_1 , calculam-se os valores da função seguinte, $F_2(L)$, da forma como segue:

$$F_2(L) = \frac{F_1(L) - \beta_1}{[L]} = \beta_2 + \beta_3 \cdot [L]^1 + \dots + \beta_n \cdot [L]^{n-1}$$

Aqui, o limite de $F_2(L)$ para $[L]$ tendendo a zero origina a segunda constante, determinada pela intersecção da curva $F_2(L)$ vs. $[L]$:

$$\lim_{[L] \rightarrow 0} F_2(L) = \beta_2$$

Quando da existência do terceiro complexo, ML_3 , e consequentemente da terceira constante, conhecido o valor de β_2 , o mesmo procedimento é repetido:

$$F_3(L) = \frac{F_2(L) - \beta_2}{[L]} = \beta_3 + \dots + \beta_n \cdot [L]^{n-1}$$

$$\lim_{[L] \rightarrow 0} F_3(L) = \beta_3$$

Quando se chega ao penúltimo complexo existente em equilíbrio, ML_{n-1} , a respectiva função $F_{n-1}(L)$ é linear em relação a $[L]$:

$$F_{n-1}(L) = \frac{F_{n-2}(L) - \beta_{n-2}}{[L]} = \beta_{n-1} + \beta_n \cdot [L]$$

Dessa forma, o gráfico de $F_{n-1}(L)$ vs. $[L]$ torna-se uma reta, cujo coeficiente linear é igual a β_{n-1} , e cuja inclinação, representada pelo coeficiente angular, é a última constante, β_n .

A última constante pode também ser calculada através da expressão:

$$F_n(L) = \frac{F_{n-1}(L) - \beta_{n-1}}{[L]} = \beta_n$$

Obviamente a última função é numericamente igual à constante β_n , relativa ao último complexo, e os seus valores representam uma reta paralela ao eixo das abcissas.

IV.4 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS MÉTODOS GRÁFICOS.

Os métodos gráficos apresentam vantagens e desvantagens em relação aos métodos matemáticos estatísticos, conforme observado por Bond^[238] e Tavares^[227]. Entre as suas vantagens, podemos destacar:

a) A possibilidade de obtenção de informações preliminares sobre número de espécies formadas no sistema. Por este motivo muitos autores aconselham a realização de métodos gráficos, principalmente o método de Leden, antes de iniciar o tratamento dos dados. A importância destes métodos é realçada quando o sistema em estudo propicia a formação de complexos mistos^[216] ou polinucleares^[27, 33, 239].

b) A obtenção da ordem de grandeza das respectivas constantes, auxiliando assim, na aplicação posterior de métodos estatísticos.

c) A eliminação de valores que comprometeriam o cálculo final, através da observação dos pontos que se encontram fora de uma curva ou de uma reta, construídas a partir de dados experimentais.

d) A obtenção de β_1 por extrapolação linear, para um certo conjunto de dados experimentais disponíveis, quando o valor numérico de β_2 for muito maior que β_1 . Nestes casos, pode acontecer que o valor limite de $F_1(L)$ seja representado por uma reta, como:

$$\lim_{[L] \rightarrow 0} F_1(L) \cong \beta_1 + \beta_2 \cdot [L]$$

Assim, a curva $F_1(L)$ vs. $[L]$ terminaria em um trecho linear onde β_2 seria o coeficiente angular desse pequeno trecho final. Ajustando os pontos à melhor reta, pelo método dos mínimos quadrados, encontramos β_1 por extrapolação linear.

Porém, a utilização destes métodos, secundados por

extrapolações gráficas, apresenta algumas desvantagens, entre as quais encontramos:

a) A impossibilidade de coletar valores numéricos que preencham toda a curva da melhor forma possível, como por exemplo, quando o sistema impede que se efetue medidas experimentais a baixas concentrações de ligante.

Nestes casos as extrapolações, para obtenção das constantes de formação, estarão naturalmente afetadas de uma incerteza maior. Uma curva bem adequada, para análise gráfica, deve apresentar pontos bem distribuídos, cobrindo a região de predominância de cada espécie presente, fato que experimentalmente nem sempre ocorre.

Dados obtidos com pouca precisão, com pouca extensão, ou em ambas as situações, tornam também muito difícil as extrapolações.

b) As extrapolações oferecem ainda outra dificuldade se considerarmos os erros pessoais, pois a análise dos dados obtidos, efetuada por diferentes pessoas, pode levar a resultados diferentes.

c) Para sistemas que possuam complexos fracos e em pequeno número, a curva normalmente é bem suave e a obtenção da primeira constante, β_1 , não traz maiores dificuldades. Se os complexos forem moderadamente fortes, a obtenção de dados experimentais em região de baixa concentração de ligante, permite determinar também por extrapolação, β_1 com relativa facilidade. Todavia, quando os complexos forem fortes, ou quando existir uma dispersão muito grande na região inicial de ligante, a extrapolação dos dados para a determinação de β_1 torna-se sujeita a muitos erros.

d) Quando o sistema é constituído de várias espécies, a situação torna-se crítica para a determinação das constantes intermediárias.

Assim, torna-se difícil a extrapolação de β_2 , através da função

subsidiária $F_2(L)$, para sistemas de quatro espécies, de β_3 , através da função subsidiária $F_3(L)$, para sistemas de cinco espécies, de β_4 , através da função subsidiária $F_4(L)$, para sistemas de seis espécies, e assim por diante.

A dificuldade reside no fato de que os valores de $F_i(L)$, que representam a espécie intermediária ML_i , encontram-se numa faixa de concentração de ligante relativamente elevada. Dessa forma, as extrapolações para a determinação das constantes, com ligante tendendo a zero, são realizadas, muitas vezes, com pontos muito afastados da origem, ocasionando incertezas muito grandes no valor encontrado.

e) Ainda quando o sistema é constituído de várias espécies, e a constante que se deseja determinar apresenta estabilidade muito baixa, em relação às demais, ou não predomine em nenhuma região de concentração de ligante, o erro cometido na extrapolação também pode ser elevado.

f) A realização de aproximações sucessivas para a determinação das concentrações de ligante livre, quando os métodos não as fornece, em um sistema de complexos fortes, torna o processo mais demorado e mais sujeito a erros.

Avaliando estas considerações, percebe-se porque muitos pesquisadores se preocuparam, inclusive no grupo de Química Analítica deste Instituto, em aprimorar métodos e procurar aperfeiçoar processos de obtenção de valores mais confiáveis, e em menor tempo, para as constantes de estabilidade [240-247].

O método de Leden, por exemplo, sofreu algumas modificações [248,256], e alguns métodos estatísticos têm sido desenvolvidos [216,227,240,248,249,256], para a minimização de erros e de tempo consumido no cálculo dos valores das constantes de formação

de complexos. Contudo, antes de qualquer tratamento de dados mais sofisticado, é sempre recomendável que se realize, pelas razões já expostas, a análise gráfica do sistema.

Para minimizar algumas dificuldades encontradas nos processos gráficos com relação à curva de formação experimental, como por exemplo, a obtenção de um maior número de pontos, métodos de interpolação e de extrapolação foram também desenvolvidos e aplicados.

Entretanto, é necessário lembrar que a escolha do método a ser utilizado deverá levar sempre em conta as características do sistema em estudo e os dados experimentais disponíveis.

IV.4.1 - Método da interpolação regressiva

Há sistemas em que medidas potenciométricas, ou polarográficas, são possíveis somente em alta concentração de ligante, tornando muito difícil o cálculo das constantes de formação de determinadas espécies.

Nestes casos, a obtenção de valores experimentais de $F_1(L)$, ou de $\bar{n}$, em baixa concentração de ligante, fica comprometida. Assim, para avaliar as primeiras constantes de formação de sistemas como $\text{Cu(II)}/\text{N}_3^-$, $\text{Cu(II)}/\text{Br}^-$ e $\text{Cu(II)}/\text{I}^-$, que originam precipitados, foi proposto e utilizado um método de interpolação regressiva [250,251].

Este processo resultou da observação de que as curvas $\log F_0(L)$ vs. $[L]$, ou $\log F_0(L)$ vs. C_L , apresentavam em um determinado trecho de sua extensão, um comportamento igual ao de uma curva potencial, do tipo:

$$y = a \cdot x^b$$

Analogamente teríamos para o cálculo de $F_0(L)$, então:

$$\log F_0(L) = a \cdot [L]^b$$

E para o cálculo do número médio de ligantes:

$$\log \bar{n} = a \cdot [L]^b$$

Dessa forma, ajustou-se os pontos da curva $\log F_0(L)$ vs. $[L]$, ou $\log \bar{n}$ vs. $[L]$, pelo método dos mínimos quadrados, a uma curva potencial. Utilizando, então, a equação dessa curva média originada, interpolou-se entre a origem e o primeiro ponto experimental disponível, tantos valores de $F_0(L)$ quantos foram necessários.

Este método, denominado também de normalização, utiliza o valor zero como um ponto sempre disponível, pois:

$$\lim_{[x] \rightarrow 0} y = 0$$

Consequentemente o limite de $F_0(L)$, ou de $\bar{n}$, quando $[L]$ tende a zero, é igual a zero também, servindo como um limite inferior para que a curva passe pela origem, fornecendo a interpolação.

Embora não seja de alta exatidão, esse procedimento mostrou-se como um importante recurso de cálculo, quando existe dificuldade para obtenção de dados experimentais.

IV.4.2 - Método das extrapolações múltiplas

Os métodos gráficos, conforme verificamos, exigem extrapolações muitas vezes difíceis de serem realizadas, trazendo dificuldades para as determinações de constantes de formação.

Para minimizar esse problema, uma modificação foi proposta baseada na extrapolação de curvas, alterando suas inclinações, através da linearização das curvas $F_i(L)$ vs. $[L]$, cujos pontos experimentais utilizados iniciem longe da origem^[256].

Dessa forma, supondo que uma curva típica $F_i(L)$, na região da predominância da espécie ML_i , que descreve perfeitamente um polinômio como:

$$F_i(L) = \beta_i + \beta_{(i+1)} \cdot [L] + \beta_{(i+2)} \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^{n-1}$$

possa ser colocada na forma de uma equação de reta, essa nova equação será ajustada e representada por:

$$F_i(L) \cong a + b \cdot [L]^c$$

Neste caso, a é a intersecção da reta no eixo das ordenadas, ou seja, β_i , b , a inclinação da reta resultante da linearização da própria curva, e c , um expoente ajustado por processo iterativo, podendo inicialmente ser a unidade.

Adotando, então, $x = [L]^c$, haverá um valor conveniente do expoente c que ajusta a equação $F_i(L)$ como a melhor equação da reta, originando:

$$\underbrace{F_i(L)}_y \cong a + b \cdot \underbrace{[L]^c}_x$$

$$y = a + b \cdot x$$

Adicionando-se, a partir da unidade, incrementos regulares no expoente c , a curva $F_1(L)$ vs. $[L]^c$ vai tendendo a uma reta, o que pode ser avaliado pelo coeficiente de correlação, r^2 . Atingido um valor máximo de r^2 , que representa o melhor ajuste da reta, os incrementos seguintes provocarão um decréscimo desse coeficiente, originando novamente uma curva, mas desta vez côncava. Por esse método, então, o valor de β_1 será a intersecção da melhor reta $F_1(L)$ vs. $[L]^c$, ajustada a partir dos pontos experimentais.

Na realização desse processo, todavia, observou-se que a linearização de curvas originava valores de β_1 mais elevados que os verdadeiros, tornando-se ainda maiores à medida que se utilizava, no cálculo, pontos mais afastados da origem. Isso ocorre devido ao fato de que a medida que utilizamos pontos mais distantes da origem, maior será a contribuição de outras espécies que possuem número de ligantes mais alto, necessitando expoentes cada vez maiores para a linearização.

Para contornar esse problema foi proposto outra modificação que consiste em realizar pequenas linearizações para uma mesma curva, a partir de regiões cada vez mais amplas, com um mesmo número de pontos, mas todas originando-se de um mesmo valor em baixa concentração de ligante. Dessa forma, cada uma dessas linearizações fornecerá um valor diferente para a constante procurada, originando um novo conjunto de dados.

Observou-se, todavia, que esses valores de β_1 , encontrados por extrapolações, quando colocados em função da concentração máxima de ligante, respectiva à cada faixa, originavam uma reta. Determinando-se, porém, o coeficiente linear dessa nova reta, ou seja, a extrapolação para a concentração de ligante igual a zero,

encontrou-se o valor correspondente ao da constante β_1 procurada.

Este novo método, denominado de extrapolação múltipla, apresenta melhores resultados quanto mais próximos da origem estiverem os pontos utilizados, contudo, sempre dentro da faixa de predominância da espécie que está sob investigação [249, 252] .

IV.5 - MÉTODOS ESTATÍSTICOS E COMPUTACIONAIS.

Em paralelo aos métodos gráficos, necessários à detecção e exclusão de pontos experimentais afetados de erros grosseiros, os métodos estatísticos e computacionais têm sido muito utilizados.

Apesar disso, podemos constatar que os primeiros programas de computadores, elaborados para o cálculo de constantes de formação, foram utilizados para aprimorar processos gráficos [242,243]. Em seguida, alguns programas surgiram abordando o tratamento de medidas experimentais [244-248,253], e outros foram elaborados para permitir a resolução de sistemas de equações simultâneas com n incógnitas [254].

Alguns autores, entretanto, criticam o uso indiscriminado e pouco criterioso de cálculos computacionais, para a determinação de constantes de estabilidade. Utilizam como argumento o fato de que os resultados obtidos por estes métodos, são comparáveis aos obtidos pelos métodos gráficos, com a vantagem de que os últimos apresentam um custo menor [221,229]. Em qualquer caso, critérios racionais devem ser seguidos quando da utilização de programas de computadores para o cálculo de constantes de formação de complexos.

A par disso, com o objetivo de aperfeiçoar os cálculos de constantes de formação, a utilização desses métodos tornou-se cada vez mais frequente, devido às vantagens que apresentam em relação aos processos gráficos convencionais.

IV.5.1 - Método da resolução de equações simultâneas niveladas.

Existem inúmeros programas, elaborados para o cálculo dos valores de constantes de equilíbrio, utilizando métodos de resolução de equações simultâneas obtidas, a partir de dados potenciométricos, polarográficos ou espectrofotométricos [255].

Neste Instituto, foi desenvolvido um método de cálculo que utiliza a função de Fronaeus, cujos valores nivelados e agrupados representam um conjunto de equações simultâneas [240].

Sabemos que através da equação do "grau de complexação" podemos, matematicamente, tentar encontrar os valores das constantes de estabilidade:

$$F_0(L) = 1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n$$

Avaliemos inicialmente, porém, um sistema químico que permita a formação, por exemplo, de n complexos. Como consequência teríamos um sistema matemático com n incógnitas, que seria trabalhoso e conduziria a resultados incorretos, se não houvesse um agrupamento e um nivelamento dessas equações.

A justificativa para isso encontra-se no fato de que na resolução de um sistemas de equações, com valores de $F_0(L)$ que variem a ordem de grandeza em uma ampla faixa, apenas os mais elevados desses valores acabam sendo significativos.

Dessa forma, o cálculo realizado sem a devida ponderação, afetaria sensivelmente a obtenção das primeiras constantes de equilíbrio, como β_1 e β_2 , tendo em vista que para estas constantes os valores de $F_0(L)$ mais baixos são muito mais representativos.

A utilização de um fator de ponderação, f_i , para todos os

valores de $F_0(L)$, onde $F_0(L)_{\max}$ é o máximo valor que a função $F_0(L)$ adquire, correspondente também ao maior valor de $[L]$, representado por:

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

é de extrema importância em equações simultâneas, para que o sistema de equações seja compatível com as diversas constantes de equilíbrio^[240].

Assim, essa operação de nivelamento consiste em multiplicar cada equação por este fator, f_i , aumentando os valores baixos, $F_0(L)_i$, nivelando todos ao máximo, $F_0(L)_{\max}$, conforme a equação abaixo:

$$F_0(L)_{\max} = F_0(L)_i \cdot f_i = f_i + \beta_1 \cdot [L] \cdot f_i + \beta_2 \cdot [L]^2 \cdot f_i + \dots + \beta_n \cdot [L]^n \cdot f_i$$

Verificou-se, depois, que sendo $F_0(L)_{\max}$ um termo constante, as equações eram niveladas, na verdade, pelo termo $1/F_0(L)$, onde:

$$f_i = \frac{1}{F_0(L)_i} = \alpha_0$$

A realização deste método, através do agrupamento de equações, necessita das seguintes etapas:

a) Obtenção dos valores experimentais, por exemplo, $F_0(L)$, cobrindo a mais ampla faixa de concentração de ligante possível, representativos para todos os complexos em equilíbrio. A prática demonstra que os cálculos mais seguros são realizados quando se dispõe de valores que representam "número médio de ligante" de 0,3 até aproximadamente 0,5 abaixo do número máximo de coordenação do metal.

b) Obtenção do número de espécies envolvidas no sistema em estudo, através da realização do tratamento gráfico de Leden, permitindo também a exclusão de pontos grosseiramente afetados por erros experimentais.

c) Montagem do sistema de equações simultâneas, utilizando os pares $F_0(L)$ e $[L]$, de acordo com a expressão do "grau de formação", e posterior atribuição do peso apropriado a cada equação simultânea. Em outras palavras, após a montagem das equações, multiplica-se ambos os membros das equações pelo fator de nivelamento, f_i .

d) Agrupamento das equações em tantos grupos quantos forem as constantes. O melhor critério é que este agrupamento seja feito na ordem crescente de concentração de ligante, observando a faixa de predominância de cada espécie, pois dessa maneira os termos exponenciais somados terão a mesma ordem de grandeza. Para evitar a atribuição de pesos diferentes é necessário que cada grupo tenha o mesmo número de equações que os demais.

Assim, cada grupo de equações é representado por uma única equação, como sendo a sua somatória.

$$\Sigma F_0(L)_{\max} = \Sigma f_i + \beta_1 \cdot \Sigma [L] \cdot f_i + \beta_2 \cdot \Sigma [L]^2 \cdot f_i + \dots + \beta_n \cdot \Sigma [L]^n \cdot f_i$$

e) Após a introdução de todos os pares, obtemos um sistema agrupado e ponderado de n equações com n incógnitas, que pode ser resolvido através de cálculo matricial, onde são obtidos os valores das constantes de estabilidade.

O processo de agrupamento de equações simultâneas, utilizado com este fator de nivelamento, f_i , foi aplicado com sucesso em diversos trabalhos, obtendo-se bons resultados, sendo também bem

esclarecido e justificado [29, 217, 227, 228, 240, 256, 257].

Apesar desses resultados satisfatórios, há situações em que não é possível a obtenção de valores experimentais em toda a faixa de concentração de ligante. Além disso, pode ocorrer que uma das espécies possa ser muito mais estável que as demais, e nestes casos, este método pode conduzir a resultados errôneos, pois o agrupamento das equações é feito com certa arbitrariedade.

Na tentativa de minimizar essas dificuldades, outros processos foram desenvolvidos utilizando, por exemplo, o método dos mínimos quadrados para o ajuste dos pontos na curva.

IV.5.2 - Método dos mínimos quadrados aplicado na resolução de equações simultâneas niveladas.

Os programas baseados no método dos mínimos quadrados constituem a grande maioria dos tratamentos computacionais, para a determinação das constantes de formação de complexos. A respeito disso, muitas revisões e trabalhos foram realizados abordando os mais variados aspectos [255, 258-261].

Normalmente são divididos em dois grandes grupos, ou seja, aqueles que determinam os valores das constantes, propriamente ditas, e aqueles que as refinam.

Entre os programas que determinam os valores das constantes, existem aqueles que necessitam do número de espécies envolvidas, obtido, por exemplo, através de um método gráfico [262-266]. Outros utilizando um certo parâmetro para comparação, como por exemplo, o desvio padrão, calculam os conjuntos de valores das constantes de formação recorrendo a modelos diferentes. Dessa forma, após o emprego de vários modelos, encontra-se, por tentativas, um que produza o menor desvio padrão.

Para os programas que realizam o refinamento, o processo consiste em atribuir incrementos a valores de constantes, previamente encontrados por algum outro tratamento, até que determinada condição seja alcançada, como por exemplo, o menor desvio padrão entre os valores experimentais e calculados [267, 268].

A base matemática do método dos mínimos quadrados está fundamentada no princípio de que os melhores valores, dos parâmetros que aparecem em uma equação, são aqueles que minimizam a soma dos quadrados dos desvios entre os valores calculados da variável dependente e os valores correspondentes medidos [269].

Ainda nesse raciocínio, as medidas da variável dependente são assumidas como estando afetadas de erros absolutos aleatórios, com distribuição normal em toda a série de medidas, e as medidas da variável independente, como exatamente conhecidas.

Dessa forma, demonstrando cada caso segundo os seguintes exemplos, temos:

a) Equação do tipo $y = a \cdot x$

Supondo, inicialmente, que x seja a variável independente, e y , a dependente, em uma dada série de valores como $x_1, y_1; x_2, y_2; x_3, y_3; \dots; x_n, y_n$.

Assim, para uma expressão do tipo:

$$y = a \cdot x$$

o processo matemático consiste em procurar um valor para a que minimize a soma dos quadrados dos desvios existentes entre os valores de y calculados, $y_i \text{ calc.}$, e os respectivos valores de y medidos, $y_i \text{ med.}$

Utilizando n determinações para o cálculo do valor de a , esta somatória, denominada de função residual S , pode ser representada por:

$$S = \sum_{i=1}^N (y_i \text{ calc} - y_i \text{ med})^2$$

Como $y_i \text{ calc.} = a \cdot x$, o valor da derivada parcial de S em relação a a , dará a condição de mínimo como:

$$\frac{\partial S}{\partial a} = \frac{\partial [(a \cdot x_1 - y_1)^2 + (a \cdot x_2 - y_2)^2 + \dots + (a \cdot x_n - y_n)^2]}{\partial a} = 0$$

Analogamente, podemos assumir como valores de x, os valores independentes, ou seja, a concentração de ligante livre, [L], e como valores de y, os valores dependentes, ou seja, $F_0(L)$.

Contudo, quando ocorre a formação de somente uma espécie, a equação de $F_0(L)$ pode ser representada por:

$$F_0(L) = 1 + \beta_1 \cdot [L]$$

Assim, rearranjando a expressão acima, temos:

$$\underbrace{F_0(L) - 1}_y = \underbrace{\beta_1}_{a} \cdot \underbrace{[L]}_x$$

E a respectiva função residual será calculada por:

$$S = \sum_{i=1}^N \{ (F_0(L)_i - 1)_{\text{calc}} - (F_0(L)_i - 1)_{\text{med}} \}^2$$

Agora, porém, a condição de mínimo, fornece o valor da primeira constante de formação, como:

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_1} = 0$$

b) Equação do tipo $y = a + b \cdot x$

Mantendo-se as mesmas condições acima dscritas, mas como uma expressão do tipo:

$$y = a + b \cdot x$$

encontraremos a função residual S , como sendo:

$$S = \sum_{i=1}^N [(a_1 + b \cdot x_1) - y_{1\text{med}}]^2$$

E as derivadas parciais de a e de b , em relação a S , originam duas equações de pronta resolução.

Mas, ocorrendo agora a formação de duas espécies, a equação de $F_0(L)$ torna-se:

$$F_0(L) = 1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2$$

Assim, teremos uma equação do tipo:

$$F_0(L) - 1 = \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2$$

e as condições do mínimo serão encontradas derivando a função residual S em relação às constantes β_1 e β_2 .

c) Equação do tipo $y = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + \dots + n \cdot x^n$

Porém, para um polinômio de ordem n o procedimento para resolução do sistema, apesar de idêntico, torna-se um pouco mais complexo.

Então, uma expressão do tipo:

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + \dots + n \cdot x^n$$

origina a função residual que pode ser representada pela equação:

$$S = \sum_{i=1}^N [(a_i + b x_i + c x_i^2 + \dots + n x_i^n) - y_{i\text{med}}]^2$$

Quando derivamos a função S em relação aos parâmetros envolvidos, $a, b, c, \dots, n$, os melhores resultados desses mesmos parâmetros são obtidos.

Exemplificando, em um sistema com quatro incógnitas, para cada valor experimental de $F_0(L)$, primeiramente teremos a equação:

$$F_0(L) = 1 + \beta_1 \cdot [L]^1 + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot [L]^3 + \beta_4 \cdot [L]^4$$

Mas, como vimos, para que não haja atribuição de pesos desiguais, as equações devem ser multiplicadas pelo fator de nivelamento, f_i , ou seja, pelo próprio α_0 :

$$f_i = \frac{F_0(L)_{\max}}{F_0(L)_i} = \frac{1}{F_0(L)_i} = \alpha_0$$

Após o nivelamento, a equação torna-se:

$$F_0(L) \cdot f_i = 1 \cdot f_i + \beta_1 \cdot f_i \cdot [L]^1 + \beta_2 \cdot f_i \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot f_i \cdot [L]^3 + \beta_4 \cdot f_i \cdot [L]^4$$

ou, ainda

$$F_0(L)_{\max} = 1 \cdot f_i + \beta_1 \cdot f_i \cdot [L]^1 + \beta_2 \cdot f_i \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot f_i \cdot [L]^3 + \beta_4 \cdot f_i \cdot [L]^4$$

Simplificando, encontramos então:

$$1 = 1 \cdot \alpha_0 + \beta_1 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^1 + \beta_2 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^3 + \beta_4 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^4$$

Como α_0 é uma variável conhecida e medida experimentalmente, a expressão acima pode ser rearranjada, da seguinte maneira:

$$(1 - \alpha_0) = \beta_1 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^1 + \beta_2 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^3 + \beta_4 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^4$$

Nesse caso, a função residual tomará a forma:

$$S = \sum_{i=1}^N [(\beta_1 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^1 + \beta_2 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_4 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^4) - (1 - \alpha_0)]^2$$

Dessa forma, para determinar os melhores valores dos parâmetros, devemos encontrar o valor mínimo para S, ou seja, as derivadas parciais de S em relação a cada um dos parâmetros em estudo, então:

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_1} = 0 = 2 \cdot [(\beta_1 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^1 + \dots + \beta_4 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^4) - (1 - \alpha_0)] \cdot \alpha_0 \cdot [L]$$

$$\beta_1 \cdot \sum \alpha_0^2 \cdot [L]^2 + \beta_2 \cdot \sum \alpha_0^2 \cdot [L]^3 + \dots + \beta_4 \cdot \sum \alpha_0^2 \cdot [L]^5 = \sum (1 - \alpha_0) \cdot \alpha_0 \cdot [L]^1$$

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_2} = 0 = 2 \cdot [(\beta_1 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^1 + \dots + \beta_4 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^4) - (1 - \alpha_0)] \cdot \alpha_0 \cdot [L]^2$$

$$\beta_1 \cdot \sum \alpha_0^2 \cdot [L]^3 + \beta_2 \cdot \sum \alpha_0^2 \cdot [L]^4 + \dots + \beta_4 \cdot \sum \alpha_0^2 \cdot [L]^6 = \sum (1 - \alpha_0) \cdot \alpha_0 \cdot [L]^2$$

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_3} = 0 = 2 \cdot [(\beta_1 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^1 + \dots + \beta_4 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^4) - (1 - \alpha_0)] \cdot \alpha_0 \cdot [L]^3$$

$$\beta_1 \cdot \sum \alpha_0^2 \cdot [L]^4 + \beta_2 \cdot \sum \alpha_0^2 \cdot [L]^5 + \dots + \beta_4 \cdot \sum \alpha_0^2 \cdot [L]^7 = \sum (1 - \alpha_0) \cdot \alpha_0 \cdot [L]^3$$

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_4} = 0 = 2 \cdot [(\beta_1 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^1 + \dots + \beta_4 \cdot \alpha_0 \cdot [L]^4) - (1 - \alpha_0)] \cdot \alpha_0 \cdot [L]^4$$

$$\beta_1 \cdot \Sigma \alpha_0^2 \cdot [L]^5 + \beta_2 \cdot \Sigma \alpha_0^2 \cdot [L]^6 + \dots + \beta_4 \cdot \Sigma \alpha_0^2 \cdot [L]^9 = \Sigma (1 - \alpha_0) \cdot \alpha_0 \cdot [L]^4$$

Assim, obtemos um sistema de quatro equações com quatro incógnitas, que pode ser resolvido por cálculo matricial, fornecendo os valores das constantes:

$$\begin{aligned} \Sigma (1 - \alpha_0) \alpha_0 [L]^1 &= \beta_1 \Sigma \alpha_0^2 [L]^2 + \beta_2 \boxed{\Sigma \alpha_0^2 [L]^3} + \beta_3 \boxed{\Sigma \alpha_0^2 [L]^4} + \beta_4 \boxed{\Sigma \alpha_0^2 [L]^5} \\ \Sigma (1 - \alpha_0) \alpha_0 [L]^2 &= \beta_1 \boxed{\Sigma \alpha_0^2 [L]^3} + \beta_2 \boxed{\Sigma \alpha_0^2 [L]^4} + \beta_3 \boxed{\Sigma \alpha_0^2 [L]^5} + \beta_4 \boxed{\Sigma \alpha_0^2 [L]^6} \\ \Sigma (1 - \alpha_0) \alpha_0 [L]^3 &= \beta_1 \boxed{\Sigma \alpha_0^2 [L]^4} + \beta_2 \boxed{\Sigma \alpha_0^2 [L]^5} + \beta_3 \boxed{\Sigma \alpha_0^2 [L]^6} + \beta_4 \boxed{\Sigma \alpha_0^2 [L]^7} \\ \Sigma (1 - \alpha_0) \alpha_0 [L]^4 &= \beta_1 \boxed{\Sigma \alpha_0^2 [L]^5} + \beta_2 \boxed{\Sigma \alpha_0^2 [L]^6} + \beta_3 \boxed{\Sigma \alpha_0^2 [L]^7} + \beta_4 \Sigma \alpha_0^2 [L]^8 \end{aligned}$$

A grande vantagem do método dos mínimos quadrados reside no fato de que os dados disponíveis, $F_0(L)$ e $[L]$, são processados de uma única vez, sem a necessidade da divisão das equações em grupos.

Além disso devido a existência dos termos iguais, assinalados pela linha tracejada, a memória requerida é muito pequena, possibilitando o cálculo até em calculadoras programáveis.

Assim, construída uma matriz 4 x 4, como a acima demonstrada, podemos simplificá-la através da notação:

$$Y_1 = \beta_1 a_{1,1} + \beta_2 a_{1,2} + \beta_3 a_{1,3} + \beta_4 a_{1,4}$$

$$Y_2 = \beta_1 a_{2,1} + \beta_2 a_{2,2} + \beta_3 a_{2,3} + \beta_4 a_{2,4}$$

$$Y_3 = \beta_1 a_{3,1} + \beta_2 a_{3,2} + \beta_3 a_{3,3} + \beta_4 a_{3,4}$$

$$Y_4 = \beta_1 a_{4,1} + \beta_2 a_{4,2} + \beta_3 a_{4,3} + \beta_4 a_{4,4}$$

e a representação matricial assumiria a seguinte forma:

$$\langle Y \rangle = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ Y_4 \end{bmatrix} \quad \langle X \rangle = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \\ \beta_4 \end{bmatrix} \quad A = \begin{bmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & a_{1,3} & a_{1,4} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & a_{2,3} & a_{2,4} \\ a_{3,1} & a_{3,2} & a_{3,3} & a_{3,4} \\ a_{4,1} & a_{4,2} & a_{4,3} & a_{4,4} \end{bmatrix}$$

Como o produto matricial é igual a $\langle Y \rangle = A \cdot \langle X \rangle$, devemos encontrar o vetor coluna $\langle X \rangle$, que corresponde aos valores das constantes.

Utilizando, então, as propriedades das matrizes, multiplicamos os dois membros da equação acima pela matriz inversa de A, ou seja, A^{-1} , obtendo o valor de $\langle X \rangle$, pois o produto de A por A^{-1} resulta na matriz identidade.

Dessa forma, temos:

$$A^{-1} \cdot \langle Y \rangle = A^{-1} \cdot A \cdot \langle X \rangle$$

ou

$$A^{-1} \cdot \langle Y \rangle = \langle X \rangle$$

O cálculo da matriz inversa de A é feito calculando o determinante, D, de A e a sua matriz transposta, $\bar{A}$, ou seja, aquela matriz cujas colunas coincidem ordenadamente com as linhas da matriz A, segundo a expressão:

$$A^{-1} = \frac{1}{D} \cdot \bar{A}$$

Como a matriz A é uma matriz quadrada, a matriz transposta recebe o nome de matriz adjunta ou dos cofatores e poderá ser obtida substituindo-se cada elemento da matriz A por seu cofator, evitando o cálculo do determinante.

Então, obtida a matriz adjunta, calcula-se, através de um programa de computador, a matriz inversa e com ela o vetor coluna (X), que contém os valores das constantes [270].

IV.6 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS MÉTODOS ESTATÍSTICOS E COMPUTACIONAIS.

Entre as principais vantagens encontradas nos métodos estatísticos e computacionais, podemos destacar:

a) Quando programas, elaborados criteriosamente, são utilizados por diversas pessoas, conduzem, invariavelmente, aos mesmos resultados, minimizando em muito os erros subjetivos.

b) Dados não coletados experimentalmente, por fatores diversos, podem ser obtidos por interpolação dos dados disponíveis, utilizando ajuste polinomial, normalização de curvas, etc.

c) Para a determinação das concentrações de ligante livre, quando experimentalmente não é possível, podem ser elaborados programas para tornarem mais rápidas as aproximações sucessivas com vistas à obtenção desses valores. Em casos onde o sistema é constituído de complexos fortes, por exemplo, agiliza-se esse processo, normalmente mais demorado e mais sujeito a erros.

d) Minimizam os erros inerentes às extrapolações gráficas, assim como o tempo consumido para o cálculo das constantes.

A utilização de cálculos puramente matemáticos, porém, pode levar a resultados incoerentes e, conseqüentemente, a aplicação destes métodos não prescinde de alguns cuidados e de algumas considerações, tais como:

a) A realização prévia de uma análise gráfica do sistema permite identificar e excluir erros experimentais sistemáticos, que por ventura ocorram, e que possam conduzir a valores errôneos para as constantes de equilíbrio. Sem essa análise, e em casos mais delicados, estes erros podem ser compensados pela inclusão de um valor de constante adicional, que na realidade não existe.

b) É necessário estudar e selecionar, entre os vários modelos possíveis, aquele que melhor descreva o comportamento do sistema em estudo. Em alguns casos, pode ocorrer que dois, ou mais, modelos possibilitem descrever os dados experimentais obtidos, e em outros, pode acontecer que para um mesmo modelo, a aplicação de métodos matemáticos diferentes conduzam a diferentes conjuntos de constantes. Em ambas as situações, a decisão entre eles deverá ser baseada em considerações químicas, mas a avaliação com programas de métodos estatísticos pode dar uma boa indicação de como se comporta o modelo, pois a obtenção de valores de constantes negativos, por exemplo, não pode ser admitida.

c) Sempre que possível, é recomendável que se adote mais de uma metodologia, através de vários métodos de cálculos, com o objetivo de se verificar se os conjuntos de constantes obtidos são coerentes. Quando são obtidos dois, ou mais, conjuntos coerentes de constantes, através de um único método, um modo seguro de se escolher o melhor consiste em calcular os dados experimentais utilizando as constantes obtidas. Assim, realizando a marcha inversa, recalculando $F_0(L)$, $\bar{n}$, ou qualquer outro parâmetro experimental, e comparando os valores calculados com os valores medidos, pode-se considerar como mais adequado o conjunto que apresentar o menor desvio ou erro relativo entre esses mesmos valores.

Finalmente, como todos os métodos de cálculo, os métodos estatísticos avaliados com o auxílio, ou não, do computador, apresentam características mais ou menos vantajosas.

Em última análise, cabe ressaltar que estes métodos devem ser utilizados, sempre que possível, para o refinamento dos valores encontrados para as constantes de formação.

Em qualquer caso, porém, o bom senso deve ser sempre utilizado quando se trata da determinação de valores para as constantes de formação de complexos e além do ponto de vista matemático devem ser considerados aspectos conceituais, experimentais e principalmente químicos.

V. RESULTADOS E DISCUSSÕES

V.1 - OBTENÇÃO DE VALORES DE γ E DE $\bar{n}$.

As medidas experimentais do sistema $\text{Mn(II)} / \text{N}_3^- / \text{HN}_3$ foram efetuadas recorrendo-se a doze soluções tampão de NaN_3/HN_3 , preparadas através da adição de NaN_3 4.892 M e HClO_4 0.7498 M e ajustadas em força iônica em 2.0 M com solução de NaClO_4 5.243 M.

Nessas soluções, adicionou-se solução de $\text{Mn(ClO}_4)_2$ 1.002 M com a finalidade de se obter concentrações finais de 20, 40, 60, 80 e 100 mM em ions Mn^{+2} .

A solução padrão de manganês (II) foi feita com carga catiônica 2.0 M e não com força iônica 2.0 M. A razão disso está em que, além de termos uma concentração mais elevada de padrão, diminuindo as correções de volume, a formação de complexos leva ocasionalmente a um certo decréscimo da força iônica, cuja compensação parcial é feita com o reagente algo mais concentrado. Além disso, forças iônicas muito elevadas põe em dúvida o próprio critério de força iônica, visto que a formação de pares iônicos se dá de maneira significativa. Assim, os efeitos eletrostáticos deixam de ser previsíveis pelos parâmetros teóricos da equação de Debye-Hückel, passando a se submeter a parâmetros empíricos. Cabe ainda mencionar que, para efeito de junção de eletrólitos, são mais importantes as concentrações de cargas iônicas nas regiões limites das junções, do que propriamente os efeitos de forças iônicas.

Deve-se ressaltar que, em todas as soluções envolvidas, a acidez da solução do cátion metálico foi considerada para a realização dos cálculos, envolvendo balanços de massa.

As leituras de pH condicional foram realizadas através de um potenciômetro, utilizando um eletrodo de vidro combinado calibrado e com coeficiente de resposta potenciométrica determinado.

A partir dos dados experimentais, obtidos com soluções tampão HN_3/N_3^- num intervalo de concentração de azoteto de 0 a 1,8 M, foram determinados os valores de ligante livre, $[\text{L}]$, número médio de ligante, $\bar{n}$, e pK , para cada concentração estudada^[271].

Para a obtenção de valores de $\bar{n}$ mais exatos, utilizaram-se valores de pK individuais, obtidos através das medidas em cada solução tampão N_3^-/HN_3 . Dessa forma, o uso do pK condicional, em vez da média de todos os pK determinados, permite compensar possíveis fontes de erros, como a variação do potencial de junção líquida, que resulta da troca de íons ClO_4^- por íons N_3^- azoteto, bem como a variação do potencial de assimetria ou do coeficiente de resposta potenciométrica do eletrodo de vidro. Esta sistemática de trabalho foi introduzida neste grupo de Química Analítica, em estudos anteriores^[29,79].

Os cálculos para obtenção dos valores de $[\text{L}]$, $\bar{n}$, e pK foram efetuados utilizando as equações descritas no item III.3.3, através de um programa elaborado em linguagem GW BASIC. O programa, para o cálculo do número médio de ligantes através de medidas de pH , em sistemas do tipo L/HL , utiliza os volumes de cada solução, com as respectivas concentrações analíticas, e os valores medidos de pH . Este programa, apresentado no apêndice, foi utilizado com o auxílio de microcomputador Microtec XT - 2002, linha IBM PC.

Os valores de pH , $\bar{n}$, pK e $[\text{L}]$, encontrados experimentalmente para as correspondentes adições de íon metálico, em cada solução tampão, assim como os valores das concentrações analíticas de N_3^- e HN_3 , obtidas e utilizadas, são apresentados nas Tabelas II a XIII.

Tabela II - Valores experimentais obtidos para o sistema $\text{Mn(II)} / \text{N}_3^-$, utilizando solução tampão de NaN_3 e HN_3 com concentração analítica 0,05088 M e 0,02489 M, respectivamente. (I = 2,000 M com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$).

Volume inicial = 10,00 mL.

Acidez livre do metal = $7,289 \cdot 10^{-4}$ M.

$C_{\text{N}_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , respectivamente, em M.

$[\text{N}_3^-]_1$ e $[\text{N}_3^-]_2$ = concentrações de ligante livre antes e após a adição do metal, em M.

C_{M} = concentração analítica de Mn (II), em M.

pK = 4,489

$C_{\text{N}_3^-}$	C_{H^+}	pH ₁	$[\text{N}_3^-]_1$	C_{M}	pH ₂	$[\text{N}_3^-]_2$	$\bar{n}$
0,05088	0,02489	4,507	0,02503	0,02000	4,483	0,02325	0,06324
0,05088	0,02489	4,507	0,02503	0,03976	4,446	0,02096	0,07564
0,05088	0,02489	4,507	0,02503	0,05999	4,414	0,01912	0,07309
0,05088	0,02489	4,507	0,02503	0,07997	4,388	0,01765	0,06644
0,05088	0,02489	4,507	0,02503	0,1000	4,356	0,01608	0,06394

Tabela III - Valores experimentais obtidos para o sistema $\text{Mn(II)} / \text{N}_3^-$, utilizando solução tampão de NaN_3 e HN_3 com concentração analítica 0,09980 M e 0,05009 M, respectivamente. (I = 2,000 M com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$)

Volume inicial = 10,00 mL.

Acidez livre do metal = $7,289 \cdot 10^{-4}$ M.

$C_{\text{N}_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , respectivamente, em M.

$[\text{N}_3^-]_1$ e $[\text{N}_3^-]_2$ = concentrações de ligante livre antes e após a adição do metal, em M.

C_{M} = concentração analítica de Mn (II), em M.

pK = 4,530

$C_{\text{N}_3^-}$	C_{H^+}	pH ₁	$[\text{N}_3^-]_1$	C_{M}	pH ₂	$[\text{N}_3^-]_2$	$\bar{n}$
0,09980	0,05009	4,549	0,05003	0,02000	4,515	0,04543	0,1793
0,09980	0,05009	4,549	0,05003	0,03976	4,483	0,04142	0,1639
0,09980	0,05009	4,549	0,05003	0,05999	4,453	0,03793	0,1514
0,09980	0,05009	4,549	0,05003	0,07997	4,422	0,03462	0,1416
0,09980	0,05009	4,549	0,05003	0,1000	4,395	0,03189	0,1309

Tabela IV - Valores experimentais obtidos para o sistema $\text{Mn(II)} / \text{N}_3^-$, utilizando solução tampão de NaN_3 e HN_3 com concentração analítica 0,1507 M e 0,05009 M, respectivamente. (I = 2,000 M com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$)

Volume inicial = 10,00 mL.

Acidez livre do metal = $7,289 \cdot 10^{-4}$ M.

$C_{\text{N}_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , respectivamente, em M.

$[\text{N}_3^-]_1$ e $[\text{N}_3^-]_2$ = concentrações de ligante livre antes e após a adição do metal, em M.

C_M = concentração analítica de Mn (II), em M.

pK = 4,356

$C_{\text{N}_3^-}$	C_{H^+}	pH ₁	$[\text{N}_3^-]_1$	C_M	pH ₂	$[\text{N}_3^-]_2$	$\bar{n}$
0,1507	0,05009	4,863	0,1000	0,02000	4,829	0,09082	0,3587
0,1507	0,05009	4,863	0,1000	0,03976	4,799	0,08318	0,3187
0,1507	0,05009	4,863	0,1000	0,05999	4,770	0,07635	0,2944
0,1507	0,05009	4,863	0,1000	0,07997	4,747	0,07097	0,2618
0,1507	0,05009	4,863	0,1000	0,1000	4,715	0,06464	0,2534

Tabela V - Valores experimentais obtidos para o sistema $\text{Mn(II)} / \text{N}_3^-$, utilizando solução tampão de NaN_3 e HN_3 com concentração analítica 0,2505 M e 0,05009 M, respectivamente. (I = 2,000 M com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$)

Volume inicial = 10,00 mL.

Acidez livre do metal = $7,289 \cdot 10^{-4}$ M.

$C_{\text{N}_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , respectivamente, em M.

$[\text{N}_3^-]_1$ e $[\text{N}_3^-]_2$ = concentrações de ligante livre antes e após a adição do metal, em M.

C_{M} = concentração analítica de Mn (II), em M.

pK = 4,594

$C_{\text{N}_3^-}$	C_{H^+}	pH ₁	$[\text{N}_3^-]_1$	C_{M}	pH ₂	$[\text{N}_3^-]_2$	$\bar{n}$
0,2505	0,05009	5,230	0,2000	0,02000	5,200	0,1833	0,6358
0,2505	0,05009	5,230	0,2000	0,03976	5,171	0,1682	0,5911
0,2505	0,05009	5,230	0,2000	0,05999	5,142	0,1544	0,5605
0,2505	0,05009	5,230	0,2000	0,07997	5,115	0,1422	0,5203
0,2505	0,05009	5,230	0,2000	0,1000	5,090	0,1316	0,4838

Tabela VI - Valores experimentais obtidos para o sistema $\text{Mn(II)} / \text{N}_3^-$, utilizando solução tampão de NaN_3 e HN_3 com concentração analítica 0,4500 M e 0,05009 M, respectivamente. (I = 2,000 M com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$)

Volume inicial = 10,00 mL.

Acidez livre do metal = $7,289 \cdot 10^{-4}$ M.

$C_{\text{N}_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , respectivamente, em M.

$[\text{N}_3^-]_1$ e $[\text{N}_3^-]_2$ = concentrações de ligante livre antes e após a adição do metal, em M.

C_{M} = concentração analítica de Mn(II) , em M.

pK = 4,589

$C_{\text{N}_3^-}$	C_{H^+}	pH ₁	$[\text{N}_3^-]_1$	C_{M}	pH ₂	$[\text{N}_3^-]_2$	$\bar{n}$
0,4500	0,05009	5,534	0,4000	0,02000	5,509	0,3707	1,065
0,4500	0,05009	5,534	0,4000	0,03976	5,485	0,3441	0,9921
0,4500	0,05009	5,534	0,4000	0,05999	5,462	0,3202	0,9327
0,4500	0,05009	5,534	0,4000	0,07997	5,438	0,2969	0,8861
0,4500	0,05009	5,534	0,4000	0,1000	5,414	0,2754	0,8470

Tabela VII - Valores experimentais obtidos para o sistema $\text{Mn(II)} / \text{N}_3^-$, utilizando solução tampão de NaN_3 e HN_3 com concentração analítica 0,6497 M e 0,05009 M, respectivamente. (I = 2,000 M com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$)

Volume inicial = 10,00 mL.

Acidez livre do metal = $7,289 \cdot 10^{-4}$ M.

$C_{\text{N}_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , respectivamente, em M.

$[\text{N}_3^-]_1$ e $[\text{N}_3^-]_2$ = concentrações de ligante livre antes e após a adição do metal, em M.

C_{M} = concentração analítica de Mn (II), em M.

pK = 4,530

$C_{\text{N}_3^-}$	C_{H^+}	pH ₁	$[\text{N}_3^-]$	C_{M}	pH ₂	$[\text{N}_3^-]_2$	$\bar{n}$
0,6497	0,05009	5,654	0,6000	0,02000	5,632	0,5598	1,409
0,6407	0,05009	5,654	0,6000	0,03976	5,610	0,5220	1,343
0,6497	0,05009	5,654	0,6000	0,05999	5,587	0,4856	1,308
0,6497	0,05009	5,654	0,6000	0,07997	5,565	0,4524	1,241
0,6497	0,05009	5,654	0,6000	0,1000	5,543	0,4215	1,186

Tabela VIII - Valores experimentais obtidos para o sistema $\text{Mn(II)} / \text{N}_3^-$, utilizando solução tampão de NaN_3 e HN_3 com concentração analítica 0,8493 M e 0,05009 M, respectivamente. ($I = 2,000 \text{ M}$ com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$)

Volume inicial = 10,00 mL.

Acidez livre do metal = $7,289 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

$C_{\text{N}_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , respectivamente, em M.

$[\text{N}_3^-]_1$ e $[\text{N}_3^-]_2$ = concentrações de ligante livre antes e após a adição do metal, em M.

C_{M} = concentração analítica de Mn(II) , em M.

$\text{pK} = 4,533$

$C_{\text{N}_3^-}$	C_{H^+}	pH_1	$[\text{N}_3^-]_1$	C_{M}	pH_2	$[\text{N}_3^-]_2$	$\bar{n}$
0,8493	0,05009	5,785	0,8000	0,02000	5,764	0,7481	1,796
0,8493	0,05009	5,785	0,8000	0,03976	5,746	0,7039	1,595
0,8493	0,05009	5,785	0,8000	0,05999	5,725	0,6578	1,574
0,8493	0,05009	5,785	0,8000	0,07997	5,705	0,6156	1,501
0,8493	0,05009	5,785	0,8000	0,1000	5,689	0,5813	1,389

Tabela IX - Valores experimentais obtidos para o sistema $\text{Mn(II)} / \text{N}_3^-$, utilizando solução tampão de NaN_3 e HN_3 com concentração analítica 1,051 M e 0,05009 M, respectivamente. $C_I = 2,000$ M com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$

Volume inicial = 10,00 mL.

Acidez livre do metal = $7,289 \cdot 10^{-4}$ M.

$C_{\text{N}_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , respectivamente, em M.

$[\text{N}_3^-]_1$ e $[\text{N}_3^-]_2$ = concentrações de ligante livre antes e após a adição do metal, em M.

C_M = concentração analítica de Mn(II) , em M.

$\text{pK} = 4,548$

$C_{\text{N}_3^-}$	C_{H^+}	pH_1	$[\text{N}_3^-]_1$	C_M	pH_2	$[\text{N}_3^-]_2$	$\bar{n}$
1,051	0,05009	5,899	1,000	0,02000	5,881	0,9414	1,929
1,051	0,05009	5,899	1,000	0,03976	5,864	0,8878	1,796
1,051	0,05009	5,899	1,000	0,05999	5,847	0,8372	1,718
1,051	0,05009	5,899	1,000	0,07997	5,828	0,7852	1,681
1,051	0,05009	5,899	1,000	0,1000	5,812	0,7415	1,588

Tabela X - Valores experimentais obtidos para o sistema Mn(II) / N_3^- , utilizando solução tampão de NaN_3 e HN_3 com concentração analítica 1,250 M e 0,05009 M, respectivamente. (I = 2,000 M com $NaClO_4$ e $T = (25.0 \pm 0,1)^\circ C$)

Volume inicial = 10,00 mL.

Acidez livre do metal = $7.289.10^{-4}$ M.

$C_{N_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , respectivamente, em M.

$[N_3^-]_1$ e $[N_3^-]_2$ = concentrações de ligante livre antes e após a adição do metal, em M.

C_M = concentração analítica de Mn (II), em M.

pK = 4,537

$C_{N_3^-}$	C_{H^+}	pH ₁	$[N_3^-]_1$	C_M	pH ₂	$[N_3^-]_2$	$\bar{n}$
1,250	0,05009	5,969	1,200	0,02000	5,954	1,137	1,932
1,250	0,05009	5,969	1,200	0,03976	5,938	1,075	1,915
1,250	0,05009	5,969	1,200	0,05999	5,923	1,018	1,834
1,250	0,05009	5,969	1,200	0,07997	5,906	0,9593	1,804
1,250	0,05009	5,969	1,200	0,1000	5,889	0,9039	1,764

Tabela XI - Valores experimentais obtidos para o sistema $\text{Mn(II)} / \text{N}_3^-$, utilizando solução tampão de NaN_3 e HN_3 com concentração analítica 1,450 M e 0,05009 M, respectivamente. $I = 2,000$ M com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$

Volume inicial = 10,00 mL.

Acidez livre do metal = $7,289 \cdot 10^{-4}$ M.

$C_{\text{N}_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , respectivamente, em M.

$[\text{N}_3^-]_1$ e $[\text{N}_3^-]_2$ = concentrações de ligante livre antes e após a adição do metal, em M.

C_{M} = concentração analítica de Mn(II) , em M.

$\text{pK} = 4,537$

$C_{\text{N}_3^-}$	C_{H^+}	pH_1	$[\text{N}_3^-]_1$	C_{M}	pH_2	$[\text{N}_3^-]_2$	$\bar{n}$
1,450	0,05009	6,038	1,400	0,02000	6,025	1,333	1,956
1,450	0,05009	6,038	1,400	0,03976	6,009	1,260	2,094
1,450	0,05009	6,038	1,400	0,05999	5,994	1,193	2,055
1,450	0,05009	6,038	1,400	0,07997	5,979	1,129	1,978
1,450	0,05009	6,038	1,400	0,1000	5,964	1,069	1,915

Tabela XII - Valores experimentais obtidos para o sistema $\text{Mn(II)} / \text{N}_3^-$, utilizando solução tampão de NaN_3 e HN_3 com concentração analítica 1,649 M e 0,05009 M, respectivamente. (I = 2,000 M com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$)

Volume inicial = 10,00 mL.

Acidez livre do metal = $7,289 \cdot 10^{-4}$ M.

$C_{\text{N}_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , respectivamente, em M.

$[\text{N}_3^-]_1$ e $[\text{N}_3^-]_2$ = concentrações de ligante livre antes e após a adição do metal, em M.

C_{M} = concentração analítica de Mn (II), em M.

pK = 4,539

$C_{\text{N}_3^-}$	C_{H^+}	pH ₁	$[\text{N}_3^-]_1$	C_{M}	pH ₂	$[\text{N}_3^-]_2$	$\bar{n}$
1,649	0,05009	6,099	1,600	0,02000	6,087	1,527	2,064
1,649	0,05009	6,099	1,600	0,03976	6,074	1,453	2,069
1,649	0,05009	6,099	1,600	0,05999	6,060	1,379	2,086
1,649	0,05009	6,099	1,600	0,07997	6,048	1,314	1,968
1,649	0,05009	6,099	1,600	0,1000	6,033	1,243	1,967

Tabela XIII - Valores experimentais obtidos para o sistema $\text{Mn(II)} / \text{N}_3^-$, utilizando solução tampão de NaN_3 e HN_3 com concentração analítica 1,849 M e 0,05009 M, respectivamente. (I = 2,000 M com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$)

Volume inicial = 10,00 mL.

Acidez livre do metal = $7,289 \cdot 10^{-4}$ M.

$C_{\text{N}_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , respectivamente, em M.

$[\text{N}_3^-]_1$ e $[\text{N}_3^-]_2$ = concentrações de ligante livre antes e após a adição do metal, em M.

C_{M} = concentração analítica de Mn(II) , em M.

$\text{pK} = 4,554$

$C_{\text{N}_3^-}$	C_{H^+}	pH_1	$[\text{N}_3^-]_1$	C_{M}	pH_2	$[\text{N}_3^-]_2$	$\bar{n}$
1,849	0,05009	6,167	1,800	0,02000	6,155	1,717	2,321
1,849	0,05009	6,167	1,800	0,03976	6,141	1,630	2,419
1,849	0,05009	6,167	1,800	0,05999	6,129	1,555	2,289
1,849	0,05009	6,167	1,800	0,07997	6,116	1,478	2,214
1,849	0,05009	6,167	1,800	0,1000	6,102	1,402	2,181

Figura 5 - Curva de formação $\bar{n}$ vs. $[L]$ para o sistema $Mn(II)/N_3^-$, referente às concentrações de ligante e de metal obtidas das Tabelas II a XIII. ($I = 2,00$ M ajustada com $NaClO_4$ e $T = 25,0^\circ C$)

A Figura 5 mostra o gráfico obtido, através do programa CHART, para a curva de formação $\bar{n}$ vs. [L] do sistema $\text{Mn(II)}/\text{N}_3^-$, a partir de diferentes concentrações do íon Mn(II) .

Analisando essa curva verificamos que todas as concentrações estudadas originam uma única curva, evidenciando a inexistência de complexos polinucleares na faixa de metal até então empregada.

Ainda através do exame dessa mesma curva, podemos concluir pela existência de no mínimo três complexos, dado que o número médio de ligantes máximo, $\bar{n}_{\text{max.}}$, obtido é igual a 2,5.

Observou-se nesta curva uma maior dispersão na parte superior, quando a concentração de ligante ultrapassa 1,0 M. Uma razão para isso é que nos sistemas tampão, a variação de pH apresenta uma dependência logarítmica com a relação das concentrações das formas protonadas e não protonadas, no caso $[\text{N}_3^-]/[\text{HN}_3]$. Assim, em baixas concentrações a formação de complexos provoca uma variação acentuada no ΔpH o que não ocorre em concentrações altas de ligante.

Outra possível causa de erro é a oxidação espontânea dos azidos complexos de manganês(II) a complexos de manganês(III), o que se dá com consumo de ácido e liberação de ligante:

Embora esta oxidação espontânea se dê em pequena extensão ela provoca uma diminuição no valor experimental de $\bar{n}$, o que parece ocorrer. Medidas experimentais rápidas minimizam o problema, enquanto injeções múltiplas favorecem a oxidação, já que é uma operação mais demorada. Isto foi comprovado ao se repetir dois pontos experimentais em 1,0 M e 1,2 M de azoteto, injetando-se 80 e 100 mM de manganês(II) em vez de cinco injeções sucessivas.

V.2 - OBTENÇÃO DOS VALORES APROXIMADOS DAS CONSTANTES POR MÉTODO GRÁFICO.

Com os valores de $\bar{n}$ e de $[L]$ realizou-se a integração da curva com auxílio de um programa, elaborado em linguagem QUICK BASIC e utilizando o mesmo microcomputador Microtec XT 2002. Para esta integração selecionaram-se 45 pontos, entre os 60 disponíveis, excluindo-se aqueles que nitidamente se afastaram da curva média traçada manualmente.

Obtiveram-se, então, os valores de $F_0(L)$ e $F_1(L)$, mostrados na Tabela XIV. A partir destes, realizou-se o tratamento gráfico de Leden, com a principal finalidade de se conhecer o número de espécies envolvidas no sistema em estudo. Este método possibilita ainda, como visto anteriormente, a obtenção das constantes de estabilidade através do tratamento das funções subsidiárias de Leden, mas o principal mérito é mostrar o número de espécies presentes.

O tratamento gráfico de Leden, cujos valores também são mostrados na Tabela XIV, pode ser acompanhado através das Figuras 6 a 8. As constantes encontradas são apenas aproximadas. Estes tratamentos gráficos sucessivos mostraram claramente a existência de quatro espécies: as funções $F_1(L)$ e $F_2(L)$ colocadas em gráfico contra a concentração de ligante livre são curvas que por extrapolação levam aos correspondentes valores de β_1 e β_2 . Gráfico análogo com $F_3(L)$ mostra uma reta cuja intersecção leva a β_3 , tendo β_4 como coeficiente angular. É claro que a extrapolação das curvas é bem menos favorável do que o tratamento das retas, por isso que estes valores de constantes são apenas aproximados.

V.3 - OBTENÇÃO DOS VALORES DAS CONSTANTES POR MÉTODO MATRICIAL. EM PRIMEIRA APROXIMAÇÃO.

Com os mesmos valores de $F_0(L)$ e $F_1(L)$ obtidos, e recorrendo a um programa, elaborado também em linguagem QUICK BASIC, que agrupa e resolve como equações simultâneas, encontrou-se os valores das soluções que correspondem às constantes de formação do sistema estudados. O método utilizado foi aquele proposto neste grupo de Química Analítica^[272].

As resoluções das equações simultâneas, obtidas para três, quatro e cinco soluções, permitiram encontrar conjuntos de valores onde no primeiro e no segundo caso, todos são positivos, e no último, um dos valores é negativo, indicando que realmente não há formação de cinco complexos, pelo menos na faixa de ligantes estudada. A obtenção de valores positivos, encontrados para a resolução de quatro soluções, está de acordo com experiências realizadas anteriormente^[273], e também com o método gráfico, como pode ser observado nas Figuras 6 a 8. Dessa forma, após o tratamento dos dados, relativos a várias curvas experimentais, obteve-se os respectivos conjuntos de quatro valores.

Assim sendo, todos os tratamentos posteriores visando refinar os dados de constantes, se basearam na existência de quatro complexos sucessivos, excluindo-se as outras hipóteses que previam obter três ou cinco complexos.

Alguns refinamentos foram feitos com base na exclusão de dados experimentais afetados de erro maior, seguido de novo tratamento dos dados para obter as constantes definitivas. Um conjunto preliminar serviu para recalcular os valores de $\bar{n}$ sujeitos a uma seleção prévia menos rigorosa: a comparação entre o experimental e o calculado permitiu analisar o desvio relativo e fazer exclusão mais refinada.

Tabela XIV - Valores calculados de $F_0(L)$ e $F_1(L)$, a partir dos dados obtidos da integração da curva $\bar{n}$ vs. $[L]$, e os respectivos valores das funções subsidiárias $F_n(L)$, calculadas a partir dos valores de $F_1(L)$ e $[L]$, para o sistema $Mn(II)/N_3^-$.

$[L]$	$\bar{n}$	$F_0(L)$	$F_1(L)$	$F_2(L)$	$F_3(L)$	$F_4(L)$
$1,609 \times 10^{-2}$	0,06394	1,068	4,250	-----	-----	-----
$1,766 \times 10^{-2}$	0,06644	1,075	4,239	-----	-----	-----
$1,912 \times 10^{-2}$	0,07309	1,081	4,227	-----	-----	-----
$2,097 \times 10^{-2}$	0,07564	1,088	4,210	-----	-----	-----
$3,190 \times 10^{-2}$	0,1309	1,137	4,281	-----	-----	-----
$3,463 \times 10^{-2}$	0,1416	1,149	4,314	-----	-----	-----
$3,793 \times 10^{-2}$	0,1513	1,165	4,345	-----	-----	-----
$4,142 \times 10^{-2}$	0,1639	1,181	4,372	-----	-----	-----
$4,543 \times 10^{-2}$	0,1793	1,200	4,401	-----	-----	-----
$6,465 \times 10^{-2}$	0,2534	1,295	4,562	-----	-----	-----
$7,097 \times 10^{-2}$	0,2618	1,326	4,600	-----	-----	-----
$7,635 \times 10^{-2}$	0,2944	1,354	4,632	-----	-----	-----
$8,319 \times 10^{-2}$	0,3187	1,390	4,685	-----	-----	-----
$9,082 \times 10^{-2}$	0,3587	1,432	4,753	-----	-----	-----
$1,316 \times 10^{-1}$	0,4838	1,674	5,121	-----	-----	-----
$1,423 \times 10^{-1}$	0,5202	1,741	5,207	-----	-----	-----
$1,544 \times 10^{-1}$	0,5604	1,819	5,307	-----	-----	-----
$1,682 \times 10^{-1}$	0,5910	1,911	5,419	-----	-----	-----
$1,833 \times 10^{-1}$	0,6358	2,015	5,537	-----	-----	-----
$2,250 \times 10^{-1}$	0,7520	2,323	5,880	-----	-----	-----
$2,754 \times 10^{-1}$	0,8470	2,730	6,283	-----	-----	-----
$2,969 \times 10^{-1}$	0,8861	2,914	6,447	-----	-----	-----
$3,202 \times 10^{-1}$	0,9326	3,121	6,625	6,886	-----	-----
$3,441 \times 10^{-1}$	0,9920	3,345	6,816	6,963	-----	-----
$3,707 \times 10^{-1}$	1,065	3,612	7,045	7,081	-----	-----
$4,215 \times 10^{-1}$	1,186	4,173	7,529	7,376	-----	-----
$4,525 \times 10^{-1}$	1,241	4,549	7,842	7,562	-----	-----
$4,857 \times 10^{-1}$	1,309	4,978	8,191	7,764	-----	-----
$5,520 \times 10^{-1}$	1,343	5,899	8,875	8,071	-----	-----
$5,598 \times 10^{-1}$	1,410	6,014	8,957	8,105	-----	-----
$6,156 \times 10^{-1}$	1,502	6,906	9,594	8,405	-----	-----
$6,578 \times 10^{-1}$	1,574	7,648	10,11	8,649	-----	-----
$7,034 \times 10^{-1}$	1,595	8,505	10,67	8,885	3,960	-----
$7,938 \times 10^{-1}$	1,707	10,38	11,82	9,322	4,059	-----
$8,878 \times 10^{-1}$	1,796	12,63	13,10	9,777	4,142	-----
$9,813 \times 10^{-1}$	1,890	15,19	14,46	10,23	4,210	-----
1,081	1,982	18,32	16,02	10,73	4,284	-----
1,260	2,094	25,04	19,08	10,64	4,393	-----
1,338	2,150	28,44	20,51	12,03	4,429	0,5632
1,402	2,181	31,47	21,73	12,35	4,456	0,5567
1,478	2,215	35,34	23,24	12,73	4,488	0,5501
1,555	2,289	39,62	24,84	13,13	4,522	0,5548
1,644	2,317	45,04	26,79	13,61	4,566	0,5422
1,718	2,321	49,88	28,45	13,99	4,591	0,5331
1,863	2,394	60,38	31,88	14,74	4,638	0,5166

Figura 6 - Curva que representa os valores de $F_1(L)$ vs. $[L]$ para o sistema $Mn(II)/N_3^-$.

Figura 7 - Curva que representa os valores de $F_2(L)$ vs. $[L]$ para o sistema $Mn(II)/N_3^-$.

Figura 8 - Curva que representa os valores de $F_3(L)$ vs. $[L]$ para o sistema $Mn(II)/N_3^-$.

V.4 - OBTENÇÃO DOS ERROS RELATIVOS PORCENTUAIS.

A fim de estabelecer qual o melhor conjunto de valores que representa as constantes de equilíbrio, realizou-se o cálculo inverso para a obtenção do número médio de ligantes calculado.

Esse processo já foi realizado muitas vezes, utilizando valores de $(\Delta E_{1/2})_{x,c}$, em medidas polarográficas, e valores de $\Delta E_{x,c}^{\circ}$, em medidas potenciométricas, baseando-se no fato de que a incerteza se torna mais evidente quando calculada diretamente a partir de medidas experimentais^[3].

Apesar disso, a utilização de valores de $\bar{n}$ mostrou-se bastante satisfatória e a determinação de $\bar{n}$ calc., utilizando os valores de ligante livre, [L], e um dado conjunto de constantes, foi realizada através da equação abaixo:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 \cdot [L]^1 + 2 \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + n \cdot \beta_n \cdot [L]^n}{1 + \beta_1 \cdot [L]^1 + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}$$

Conhecidos os valores dos números médios calculados, $\bar{n}$ calc., e do número médio experimental, $\bar{n}$ exp., pode-se calcular o erro relativo percentual, utilizando a equação:

$$E (\%) = \frac{\bar{n} \text{ exp.} - \bar{n} \text{ calc.}}{\bar{n} \text{ exp.}} \cdot 100$$

A média desses erros, $\bar{E} (\%)$, pode ser utilizada como um fator para escolha do melhor conjunto de constantes. Assim o conjunto que apresentar menor erro médio relativo percentual poderá ser adotado como tendo os valores mais próximos dos reais e sendo,

consequentemente, os valores finais das constantes de equilíbrio .

Alguns autores^[41,238] ainda recomendam a utilização de uma expressão de uma medida relativa, com um significado mais estatístico, como:

$$d = \frac{1}{n - 1} \sqrt{\frac{(n_{\text{exp.}} - n_{\text{cal.}})^2}{n_{\text{exp.}}} \cdot 100}$$

Considerem-se agora, os seguintes conjuntos de constantes, reunidos na Tabela XV:

a) O primeiro, como já foi visto, apresenta os valores obtidos por via gráfica, onde pontos experimentais sofreram alguma seleção. A incerteza resultante entre os valores de $\bar{n}$ experimentais e calculados foi de aproximadamente 3%.

b) Foram dados apresentados no VIII SIBEE (Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica)^[81]. Os dados experimentais, neste caso, não foram então os definitivos, visto que novas medidas foram acrescentadas às já existentes.

O processo de cálculo das constantes se baseou nos valores de $F_0(L)$ obtidos por integração direta dos valores de $\bar{n}$ tomados sobre a curva medida, em pequenos incrementos constantes de 0,05, achando-se os correspondentes valores de $[N_3^-]$, como pode ser observado através da Figura 9. O programa INTEGREN, elaborado em linguagem QUICKBASIC, listado no apêndice, foi utilizado nesta operação.

O método das equações simultâneas niveladas foi usado para as quatro constantes, por solução das seguintes equações finais, pelo programa EQSIM2, elaborado também em linguagem QUICKBASIC e apresentado no apêndice:

$$\begin{aligned}
5.309.10^3 &= 6.670.10^2.\beta_1 + 3.117.10^2.\beta_2 + 2.106.10^2.\beta_3 + 1.849.10^2.\beta_4 \\
3.243.10^3 &= 3.117.10^2.\beta_1 + 2.106.10^2.\beta_2 + 1.849.10^2.\beta_3 + 1.943.10^2.\beta_4 \\
2.749.10^3 &= 2.106.10^2.\beta_1 + 1.849.10^2.\beta_2 + 1.943.10^2.\beta_3 + 2.300.10^2.\beta_4 \\
2.867.10^3 &= 1.849.10^2.\beta_1 + 1.943.10^2.\beta_2 + 2.300.10^2.\beta_3 + 2.950.10^2.\beta_4
\end{aligned}$$

A solução indica constantes que estão coerentes com os valores originais de $\bar{n}$ em aproximadamente 3% e a Figura 9 mostra a normalização da curva experimental.

c) Neste procedimento se fez uma seleção dos dados experimentais ordenados pela concentração crescente do ligante, eliminando-se dados incoerentes, isto é, aqueles em que $\bar{n}$ decrescia com aumento da $[N_3^-]$. Um total de 45 pontos foram selecionados entre os disponíveis. A integração foi feita diretamente a partir dos dados experimentais com o programa INTEGREN já mencionado, e este foi o melhor conjunto de constantes originando $\bar{E}\%$ de aproximadamente 2%. O seguinte conjunto de equações simultâneas foi resolvido pelo programa EQSIM2:

$$\begin{aligned}
6.838.10^3 &= 8.078.10^2.\beta_1 + 3.667.10^2.\beta_2 + 2.681.10^2.\beta_3 + 2.707.10^2.\beta_4 \\
4.404.10^3 &= 3.667.10^2.\beta_1 + 2.681.10^2.\beta_2 + 2.707.10^2.\beta_3 + 3.348.10^2.\beta_4 \\
4.307.10^3 &= 2.681.10^2.\beta_1 + 2.707.10^2.\beta_2 + 3.348.10^2.\beta_3 + 4.658.10^2.\beta_4 \\
5.320.10^3 &= 2.707.10^2.\beta_1 + 3.348.10^2.\beta_2 + 4.658.10^2.\beta_3 + 6.942.10^2.\beta_4
\end{aligned}$$

d) O conjunto de 49 pontos usados no SIBEE^[81], foi normalizado através do programa POLY2, listado no apêndice, por ajuste de um polinômio de grau 8. A Tabela XVI mostra os dados introduzidos e a Tabela XVII mostra os dados normalizados. A solução matricial pelo método já mencionado^[227] originou constantes que estão coerentes com os dados experimentais em aproximadamente 3,3%.

A partir destas considerações, e como pode ser observado pela Tabela XV, o conjunto 3, representado por $\beta_1 = 4,15 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 6,61 \text{ M}^{-2}$, $\beta_3 = 3,33 \text{ M}^{-3}$ e $\beta_4 = 0,63 \text{ M}^{-4}$, foi que apresentou menor erro médio relativo e foi objeto de outras discussões neste trabalho, incluindo a avaliação de incerteza das constantes.

Tabela XV - Representação do cálculo dos erros médios relativos percentuais, $\bar{E}$ (%), dos valores de $\bar{n}$ calc. em relação aos de $\bar{n}$ exp., utilizando os conjuntos de constantes obtidos.

Conjunto	β_1 (M^{-1})	β_2 (M^{-2})	β_3 (M^{-3})	β_4 (M^{-4})	$\bar{E}$ (%)
1	4,42	6,10	3,67	0,61	2,96
2	3,80	6,19	3,61	0,44	2,98
3	4,15	6,61	3,33	0,63	1,99
4	3,73	6,17	3,71	0,36	3,31

Figura 9 - Curva de formação $\bar{n}$ vs. $[L]$ integrada diretamente a partir dos valores de $\bar{n}$, tomados sobre a curva medida, em incrementos constantes de 0,05, encontrando-se os correspondentes valores de $[\text{N}_3^-]$, para o sistema $\text{Mn(II)}/\text{N}_3^-$.

Tabela XVI - Valores encontrados para $F_0(L)$ e $F_1(L)$, obtidos por integração de incrementos constantes de $\bar{n}$ e $[N_3^-]$, tomados sobre a curva medida, referentes à Figura 9, para o sistema $Mn(II)/N_3^-$.

[L]	$\bar{n}$	$F_0(L)$	$F_1(L)$
$1,250 \times 10^{-2}$	0,04500	1,047	3,770
$2,250 \times 10^{-2}$	0,09100	1,098	3,906
$3,750 \times 10^{-2}$	0,1360	1,149	3,983
$5,000 \times 10^{-2}$	0,1820	1,203	4,063
$6,250 \times 10^{-2}$	0,2270	1,259	4,149
$7,500 \times 10^{-2}$	0,2730	1,318	4,241
$8,750 \times 10^{-2}$	0,3180	1,379	4,337
$1,000 \times 10^{-1}$	0,3640	1,444	4,437
$1,125 \times 10^{-1}$	0,4090	1,511	4,542
$1,250 \times 10^{-1}$	0,4540	1,581	4,650
$1,500 \times 10^{-1}$	0,5000	1,725	4,833
$1,625 \times 10^{-1}$	0,5450	1,799	4,915
$1,750 \times 10^{-1}$	0,5910	1,876	5,005
$1,875 \times 10^{-1}$	0,6360	1,957	5,104
$2,063 \times 10^{-1}$	0,6820	2,084	5,256
$2,250 \times 10^{-1}$	0,7270	2,216	5,403
$2,438 \times 10^{-1}$	0,7730	2,353	5,550
$2,688 \times 10^{-1}$	0,8180	2,543	5,741
$2,813 \times 10^{-1}$	0,8640	2,642	5,838
$3,000 \times 10^{-1}$	0,9090	2,797	5,991
$3,250 \times 10^{-1}$	0,9550	3,014	6,197
$3,375 \times 10^{-1}$	1,000	3,127	6,303
$3,625 \times 10^{-1}$	1,046	3,364	6,522
$3,813 \times 10^{-1}$	1,091	3,551	6,691
$4,063 \times 10^{-1}$	1,136	3,811	6,919
$4,250 \times 10^{-1}$	1,182	4,015	7,095
$4,500 \times 10^{-1}$	1,227	4,302	7,337
$4,750 \times 10^{-1}$	1,273	4,602	7,584
$5,000 \times 10^{-1}$	1,318	4,919	7,837
$5,313 \times 10^{-1}$	1,364	5,336	8,181
$5,625 \times 10^{-1}$	1,409	5,775	8,489
$5,875 \times 10^{-1}$	1,454	6,146	8,759
$6,188 \times 10^{-1}$	1,500	6,636	9,108
$6,500 \times 10^{-1}$	1,546	7,152	9,465
$6,875 \times 10^{-1}$	1,591	7,810	9,905
$7,250 \times 10^{-1}$	1,636	8,509	10,36
$7,625 \times 10^{-1}$	1,682	9,251	10,82
$8,125 \times 10^{-1}$	1,727	10,31	11,46
$8,500 \times 10^{-1}$	1,773	11,16	11,95
$8,938 \times 10^{-1}$	1,818	12,21	12,54
$9,938 \times 10^{-1}$	1,909	14,88	13,96
1,050	1,954	16,54	14,80
1,112	2,000	18,53	15,77
1,163	2,046	20,29	16,59
1,237	2,091	23,05	17,83
1,306	2,136	25,86	19,03
1,394	2,182	29,76	20,63
1,475	2,227	33,71	22,18
1,569	2,273	38,74	24,05

Tabela XVII - Valores encontrados para $F_0(L)$ e $F_1(L)$, obtidos por integração dos valores normalizados de $\bar{n}$ e $[N_3^-]$, a partir dos dados introduzidos na Tabela XVI.

$[L]$	$\bar{n}$	$F_0(L)$	$F_1(L)$
$1,171 \times 10^{-2}$	0,04000	1,042	3,558
$1,738 \times 10^{-2}$	0,06000	1,062	3,592
$2,289 \times 10^{-2}$	0,08000	1,083	3,631
$2,828 \times 10^{-2}$	0,1000	1,104	3,675
$4,147 \times 10^{-2}$	0,1500	1,158	3,811
$5,457 \times 10^{-2}$	0,2000	1,215	3,940
$6,793 \times 10^{-2}$	0,2500	1,276	4,069
$8,177 \times 10^{-2}$	0,3000	1,434	4,197
$9,622 \times 10^{-2}$	0,3500	1,416	4,325
$1,114 \times 10^{-1}$	0,4000	1,496	4,453
$1,272 \times 10^{-1}$	0,4500	1,583	4,582
$1,438 \times 10^{-1}$	0,5000	1,678	4,714
$1,610 \times 10^{-1}$	0,5500	1,780	4,847
$1,788 \times 10^{-1}$	0,6000	1,891	4,983
$1,973 \times 10^{-1}$	0,6500	2,011	5,124
$2,162 \times 10^{-1}$	0,7000	2,139	5,269
$2,357 \times 10^{-1}$	0,7500	2,277	5,419
$2,556 \times 10^{-1}$	0,8000	2,425	5,575
$2,760 \times 10^{-1}$	0,8500	2,584	5,737
$2,969 \times 10^{-1}$	0,9000	2,754	5,907
$3,183 \times 10^{-1}$	0,9500	2,937	6,086
$3,404 \times 10^{-1}$	1,000	3,136	6,274
$3,631 \times 10^{-1}$	1,050	3,350	6,473
$3,867 \times 10^{-1}$	1,100	3,585	6,684
$4,112 \times 10^{-1}$	1,150	3,841	6,910
$4,367 \times 10^{-1}$	1,200	4,123	7,151
$4,634 \times 10^{-1}$	1,250	4,434	7,410
$4,914 \times 10^{-1}$	1,300	4,778	7,688
$5,209 \times 10^{-1}$	1,350	5,162	7,989
$5,521 \times 10^{-1}$	1,400	5,592	8,317
$5,850 \times 10^{-1}$	1,450	6,072	8,671
$6,198 \times 10^{-1}$	1,500	6,613	9,055
$6,566 \times 10^{-1}$	1,550	7,221	9,474
$6,957 \times 10^{-1}$	1,600	7,909	9,931
$7,370 \times 10^{-1}$	1,650	8,686	10,43
$7,808 \times 10^{-1}$	1,700	9,568	10,97
$8,273 \times 10^{-1}$	1,750	10,57	11,57
$8,765 \times 10^{-1}$	1,800	11,71	12,22
$9,288 \times 10^{-1}$	1,850	13,02	12,94
$9,845 \times 10^{-1}$	1,900	14,52	13,74
1,044	1,950	16,28	14,62
1,108	2,000	18,29	15,60
1,148	2,030	19,84	16,24
1,176	2,050	20,63	16,69
1,205	2,070	21,69	17,17
1,251	2,100	23,46	17,95
1,299	2,130	25,40	18,78
1,332	2,150	26,80	19,37
1,367	2,170	28,35	20,00

V.5 - OBTENÇÃO DAS INCERTEZAS DAS CONSTANTES.

Muitos cálculos foram desenvolvidos e utilizados, por diversos autores, para a determinação das incertezas das constantes de estabilidade. Este aprimoramento está em função das dificuldades que naturalmente vão surgindo, com o decorrer do trabalho experimental, em relação ao sistema estudado [3, 164, 240, 270].

Assim, quando o sistema permite o aparecimento de uma função em que β_{j-1} é o coeficiente linear da reta e β_j , o coeficiente angular da reta, como:

$$\beta_{j-1} = F_{j-1}[L] - j [L] \beta_j$$

$$\beta_{j-1} = \frac{F_{j-1}[L] - \beta_{j-1}}{[L]}$$

As incertezas das constantes β_j e β_{j-1} , então, podem ser determinadas através do ajuste desta reta pelo método dos mínimos quadrados. Encontrados os valores médios de β_j e de β_{j-1} , comparam-se com os respectivos valores individuais calculados, obtendo-se os correspondentes desvios e posterior tratamento analítico.

Outro método aplicável, a todas as constantes, é o cálculo direto de cada constante de equilíbrio a partir dos dados de $F_0[L]$ experimental, referentes à região onde o complexo analisado predomina.

Neste cálculo, utilizam-se todas as outras constantes β_n e o cálculo da espécie ML_5 , por exemplo, em um sistemas de seis complexos é determinado diretamente por:

$$\beta_5 = \frac{F_0[L] - (1 + \beta_1 \cdot [L] + \dots + \beta_4 \cdot [L]^4 + \beta_6 \cdot [L]^6)}{[L]^5}$$

Obtidos os valores de cada β_n calculados pelas equações acima, encontra-se a média e o desvio padrão, seguido de algum teste estatístico, como por exemplo, *T* de Student^[274].

No presente trabalho, a avaliação da incerteza do valor de cada constante foi levada a efeito através do cálculo de cada constante de formação, a partir dos valores de $F_1(L)$, $F_2(L)$, ..., $F_n(L)$, e $[L]$.

Dessa forma, primeiramente calculou-se uma função $F'_n(x)$ a partir da função $F_n(x)$, utilizando os valores da concentração de ligante livre e os valores iniciais das constantes envolvidas.

Em seguida efetuou-se o cálculo do valor de cada uma das constante, na região onde a respectiva espécie predomina, mantendo-se fixos os valores das outras constantes encontradas pelo método de resolução de equações simultâneas niveladas e utilizando a função $F'_n(x)$.

Como exemplo, o cálculo da incerteza de β_1 foi feito encontrando-se primeiro os valores de $F'_1(x)$, como segue:

$$F_1(x) = \beta_1 + \beta_2.[L] + \beta_3.[L]^2 + \beta_4.[L]^3 \quad \text{e}$$

$$F'_1(x) = \beta_1 + \beta_2.[L]^1 \quad , \text{ logo}$$

$$F'_1(x) = F_1(x) - \beta_3.[L]^2 - \beta_4.[L]^3.$$

Depois, fixando-se o valor de β_2 , recalcula-se os valores de β_1 , através da seguinte equação:

$$\beta_{1\text{calc.}} = F'_1(x) - \beta_2.[L]^1$$

Desses valores obtidos para β_1 calc., na faixa em que predomina a primeira espécie, calcula-se o valor médio, $\bar{\beta}_1$ calc., para um certo número de determinações, N . Assume-se, então, a estimativa do desvio padrão desses valores, s , como sendo a incerteza da constante em estudo^[274].

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\beta \text{ calc.} - \bar{\beta} \text{ calc.})^2}{N - 1}}$$

Os cálculos realizados, recorrendo ao melhor conjunto de constantes, levaram a valores de $\beta_1 = 4,15 \pm 0,02 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 6,61 \pm 0,04 \text{ M}^{-2}$, $\beta_3 = 3,33 \pm 0,02 \text{ M}^{-3}$ e $\beta_4 = 0,63 \pm 0,01 \text{ M}^{-4}$.

V.6 - SOBRE A OXIDAÇÃO ESPONTÂNEA DE Mn(II) EM MEIO TAMPÃO N_3^-/HN_3 .

As soluções tampão que continham concentrações em Mn(II) maiores que 60 mM, e maiores que 1,0 M em ligante livre, apresentaram um escurecimento gradual, até marron-acastanhado, mas sem sinal aparente de turvação.

Inicialmente, observou-se a partir da última adição do íon metálico na solução tampão de concentração 1,200 M em N_3^- e 0,050 M HN_3 , o aparecimento de uma coloração levemente marrom, na solução inicialmente incolor, assim que a cela termostatizada era aberta.

Tal fato prosseguiu nas subseqüentes soluções tampão até atingir a última, ou seja, de concentração 1,800 M em N_3^- e 0,050 M HN_3 , onde identificou-se essa coloração a partir da leitura correspondente a adição de 60 mM de Mn^{+2} . Observações mais cuidadosas comprovaram que esse escurecimento da solução tornava-se gradualmente mais intenso na proporção da adição do íon metálico, mesmo a cela estando fechada.

O surgimento dessa coloração observada indica a presença de uma pequena quantidade de íons Mn(III) , que são estabilizados por vários complexantes e formam, com íons N_3^- , complexos estáveis e intensamente coloridos. A Figura 10 mostra a variação da absorbância dos complexos de Mn(III) em função do tempo, em concentrações elevadas de azoteto.

Estudos anteriores verificaram que a oxidação do Mn(II) , em solução contendo 2,5 M em N_3^- e 0,5 M em HN_3 , com PbO_2 produzia uma coloração vermelha, rapidamente desenvolvida, atribuída aos complexos de Mn(III) com os íons azotetos. A adição de solução de permanganato a essa solução tampão provocou desprendimento de nitrogênio e redução de Mn(VII) ao possível estado Mn(III) ou Mn(IV) , visto que houve aumento na intensidade da cor. Essa coloração era mais acentuada, perdurando

por vários dias com descoloramento muito lento, quando a solução de permanganato estava diluída e a solução de azoteto, ainda em meio ácido, mais concentrada [3].

Verificou-se, ainda neste trabalho, que duas medidas potenciométricas de soluções contendo concentrações iguais da forma oxidada e reduzida, em solução 2,5 M em N_3^- , forneceram um E° médio igual a 0,392 V para o suposto par $Mn(III)/Mn(II)$, valor que difere mais de um volt do potencial formal do sistema em meio não complexante.

A possibilidade dessa oxidação parcial dos azidos complexos de $Mn(II)$ a $Mn(III)$ pode causar erros potenciométricos pelo consumo de prótons, como pode ser observado pelas seguintes reações de óxido-redução [275], combinadas com o seguinte sistema:

Além disso, mesmo na ausência de oxigênio, e desconsiderando a complexação, o ácido azotídrico pode também oxidar os íons Mn^{+2} , consumindo prótons, segundo as semi-reações abaixo [276]:

O potencial padrão, E° , do sistema Mn^{3+}/Mn^{2+} é muito elevado, cerca de 1,5 V^[276], sendo muito difícil a estabilização do estado trivalente em meio aquoso. Entretanto, forte complexação dos cátions Mn^{+3} em relação ao Mn^{2+} , pode abaixar consideravelmente o potencial do sistema. O potencial condicional, $E^{\circ'}$, em soluções de azoteto é consideravelmente mais baixo. De fato, trabalho recente mostra que o sistema Mn^{3+}/Mn^{2+} apresenta potenciais bem mais baixos, em meio de azoteto, com $E^{\circ'}$ da ordem de 0,3 V em N_3^- 2,0 M^[52].

Observando a equação de Nernst, torna-se evidente que o aumento da forma reduzida, $[Mn^{+2}]$, também favorece a formação de $[Mn^{+3}]$.

$$E_{(Mn^{+3}/Mn^{+2})} = E^{\circ}_{(Mn^{+3}/Mn^{+2})} + 0,05916 \log \frac{[Mn^{+3}]}{[Mn^{+2}]}$$

É o que ocorre no sistema em estudo quando se adiciona concentrações altas de Mn^{+2} , até 100 mM, em concentrações de azoteto superiores a 1 M, causando alguns valores experimentais de $\bar{n}$ abaixo do esperado.

Figura 10 - Curva que representa a absorbância em função do tempo em segundos, a 432 nm, para várias concentrações de N_3^- no sistema $Mn(II)/N_3^-$ ($Mn^{+2} = 0,1$ M e $HN_3 = 0,05$ M).

V.7 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.

Analisando a curva da Figura 5 observamos a ocorrência de uma dispersão dos pontos a partir de 1,000 M de N_3^- . Quando as curvas das diferentes concentrações de íon metálico foram examinadas em separado, observou-se que algumas soluções tampão, em especial, pareciam contribuir mais acentuadamente para esse desvio. Esse comprovado desalinhamento dos pontos, observado entre 1,0 e 1,6 de [L], foi inicialmente atribuído a um pequeno erro experimental.

Com a finalidade de melhorar e corrigir esses desvios, optou-se por refazer as soluções tampão compostas de 1,000, 1,400 e 1,600 M de N_3^- , todas contendo 0,050 M em HN_3 , e também incluir duas novas, a fim de preencher o espaço vazio verificado entre 0,3 e 0,4 de [L].

As Tabelas XVIII e XIX mostram os dados obtidos a partir a dessas duas novas concentrações.

Esse novos dados permitiram construir outra curva de formação, representada pela Figura 10, a qual apresenta resultados favoráveis em relação ao preenchimento da curva onde, inicialmente, haviam lacunas. Não houve, porém, nenhuma mudança que contribuisse para o alinhamento dos pontos a partir de 1,000 M de ligante, ocorrendo ainda uma maior dispersão quando comparamos com a curva da Figura 5.

Tabela XVIII - Valores experimentais obtidos para o sistema $\text{Mn(II)} / \text{N}_3^-$, utilizando solução tampão de NaN_3 e HN_3 com concentração analítica 0,1996 M e 0,05009 M, respectivamente. $I = 2,000$ M com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$

Volume inicial = 10,00 mL.

Acidez livre do metal = $7,289 \cdot 10^{-4}$ M.

$C_{\text{N}_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , respectivamente, em M.

$[\text{N}_3^-]_1$ e $[\text{N}_3^-]_2$ = concentrações de ligante livre antes e após a adição do metal, em M.

C_{M} = concentração analítica de Mn(II) , em M.

$\text{pK} = 4,568$

$C_{\text{N}_3^-}$	C_{H^+}	pH_1	$[\text{N}_3^-]_1$	C_{M}	pH_2	$[\text{N}_3^-]_2$	$\bar{n}$
0,1996	0,05009	5,076	0,1500	0,02000	5,046	0,1375	0,4768
0,1996	0,05009	5,076	0,1500	0,03976	5,015	0,1256	0,4573
0,1996	0,05009	5,076	0,1500	0,05999	4,987	0,1156	0,4246
0,1996	0,05009	5,076	0,1500	0,07997	4,956	0,1055	0,4050
0,1996	0,05009	5,076	0,1500	0,1000	4,929	0,09718	0,3782

Tabela XIX - Valores experimentais obtidos para o sistema $\text{Mn(II)} / \text{N}_3^-$, utilizando solução tampão de NaN_3 e HN_3 com concentração analítica 0,3503 M e 0,05009 M, respectivamente. $I = 2,000$ M com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$

Volume inicial = 10,00 mL.

Acidez livre do metal = $7,289 \cdot 10^{-4}$ M.

$C_{\text{N}_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , respectivamente, em M.

$[\text{N}_3^-]_1$ e $[\text{N}_3^-]_2$ = concentrações de ligante livre antes e após a adição do metal, em M.

C_{M} = concentração analítica de Mn(II) , em M.

$\text{pK} = 4,522$

$C_{\text{N}_3^-}$	C_{H^+}	pH_1	$[\text{N}_3^-]_1$	C_{M}	pH_2	$[\text{N}_3^-]_2$	$\bar{n}$
0,3503	0,05009	5,337	0,3000	0,02000	5,308	0,2755	0,9232
0,3503	0,05009	5,337	0,3000	0,03976	5,279	0,2529	0,8728
0,3503	0,05009	5,337	0,3000	0,05999	5,250	0,2321	0,8323
0,3503	0,05009	5,337	0,3000	0,07997	5,223	0,2139	0,7747
0,3503	0,05009	5,337	0,3000	0,1000	5,196	0,1970	0,7305

Figura 10 - Curva de formação $\bar{n}$ vs. $[L]$ para o sistema $Mn(II)/N_3^-$, referente às concentrações de ligante e de metal obtidas das Tabelas II a XIII, XVIII e XIX. $C_I = 2,00$ M ajustada com $NaClO_4$ e $T = 25,0^\circ C$

Assim, observando a nova curva obtida e tendo em vista as considerações acima, algumas especulações foram formuladas, tais como:

a) De toda a região que apresenta dispersão, o ponto mais crítico situa-se entre 1,000 a 1,400 M de N_3^- , que corresponde ao número médio igual a 2, ou seja, a formação da espécie $Mn(N_3)_2$, eletricamente neutra. Sendo as espécies neutras menos solúveis que as espécies carregadas, a formação de um gel ou de um precipitado poderia tomar lugar, diminuindo o número médio nessa faixa de ligante.

Além disso, é necessário lembrar que medidas realizadas com eletrodo de vidro nessa região estão sujeitas a algumas variações, onde as leituras nem sempre se tornam muito estáveis ou reprodutíveis.

c) Como podemos observar nas Tabelas II a XIII e XVIII e XIX, a composição das soluções tampão mantém fixa a concentração de HN_3 , em 0,050 M, e varia a concentração de N_3^- , de 0,050 a 1,800 M, exceção feita a primeira solução tampão.

Sendo assim, uma certa quantidade de íon metálico adicionada, por exemplo 20 mM, deslocará sempre a mesma quantidade de íon H^+ em todas as soluções. Relativamente, porém, os íons H^+ deslocados estarão cada vez em menor quantidade, na medida em que a concentração do ligante no tampão aumenta. Decorre disso, uma variação de pH cada vez menor, podendo ocasionar erros experimentais.

Para se confirmar se havia a formação de precipitado, devemos acrescentar que amostras de alíquotas analisadas, na faixa de ligantes acima descrita, foram transferidas para tubos de ensaio, os quais foram vedados após a passagem de nitrogênio sobre a solução. Não se observou nenhuma formação de precipitado, mesmo decorrido o período de uma semana, descartando-se a hipótese de precipitação de espécies

hidrolizadas ou da espécie neutra $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$.

Finalmente, não podemos desconsiderar a existência de um fator entrópico, que desfavoreceria a entrada do terceiro e quarto ligantes. Desse modo, a formação do terceiro complexo toma lugar acentuadamente somente quando aumentamos consideravelmente a concentração de ligante, de 1,600 a 1,800 M. onde o número médio aproxima-se de 3, como pode ser observado nas duas curvas.

As constantes de estabilidade obtidas para as duas primeiras espécies, MnN_3^- e $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$, apresentam-se razoavelmente concordantes com os outros valores encontrados na literatura, provenientes de métodos semelhantes ou diferentes, conforme pode ser observado através da Tabela XX.

Com relação às outras espécies em equilíbrio, a literatura não apresenta dados para uma possível apreciação, pois somente o presente trabalho permitiu mostrar a formação dos complexos sucessivos de Mn^{2+} com ions N_3^- , estudados por método potenciométrico indireto, avaliando os valores de β_3 e β_4 .

O exame dos valores das constantes e do diagrama de distribuição na Figura 12 comprova que os complexos formados são fracos. A análise das constantes de formação encontradas mostra uma variação irregular, ou seja, as duas primeiras constantes, em valores crescentes evidenciam que as coordenações dos dois primeiros ligantes são favorecidas.

Este comportamento sugere que um efeito entrópico deve estar afetando a reação, favorecendo apenas a entrada do primeiro e do segundo ligantes, fazendo com que o β_3 seja menor que o β_2 , fato de realmente deve ocorrer na formação da espécie neutra, menos hidratada, a partir do íon metálico altamente hidratado.

Figura 12 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio no sistema $Mn(II)/N_3^-$.

A Figura 13 mostra o gráfico de $(\log \beta_n)/n$ vs. $n-1$, onde se observa relação linear. Isto significa que o decréscimo de energia livre molar média por ligante diminui linearmente com a entrada de ligantes subsequentes. Também sugere que não há mudança de configuração, ou seja, a passagem da estrutura octaédrica para tetraédrica, durante a entrada sucessiva de ligantes. Como consequência, através do exame da Figura 14 verificamos que o gráfico de $\log K_n$ vs. $n-1$ também apresenta relação linear, embora menos pronunciada que o valor médio, $(\log \beta_n)/n$, demonstrando a ausência de sinergismo.

Pela regra de Irving e Williams^[277], que relaciona os potenciais de oxidação com a ordem de magnitude da constante de formação de complexos, para um mesmo ligante, com os seguintes cátions:

esperava-se que estes complexos fossem menos estáveis que os de cobalto (II) e de níquel (II), o que realmente se verificou^[81].

A Tabela XX mostra alguns dados da literatura incompletos. Somente o presente estudo permitiu chegar ao sistema completo, com quatro constantes, visto que se utilizou ampla faixa de concentração de ligantes.

Em relação ao referido método analítico, catalítico para SCIV ^[48, 49, 51], o cobalto (II) em azoteto 0,50 M^[29] se encontra no número médio igual a 2, mas observando a Figura 15, verificamos que nesta mesma condição de concentração de ligante livre o valor de $\bar{n}$ para o íon manganês (II) é apenas 1,3.

Tabela XX - Comparação entre os valores das constantes obtidos e os valores encontrados na literatura.

Método	Força iônica	T (°C)	β_1 (M ⁻¹)	β_2 (M ⁻²)	β_3 (M ⁻³)	β_4 (M ⁻⁴)	Ref.
Espectr. (Co(II) como indic.)	1,0 M	25,0	4,2	--	--	--	189
(Cu(II) como indic.)	1,0 M	25,0	4,6	--	--	--	189
Potenc.	1,0 M	25,0	4,4	1,5	--	--	190
Potenc.	1,0 M	25,0	3,8	4	--	--	191
Potenc.	2,0 M	25,0	4,2	6,6	3,3	0,63	*

(*) presente trabalho

Figura 13 - Curva que representa os valores de $(\log \beta_n)/n$ vs. $n-1$ para o sistema $\text{Mn(II)}/\text{N}_3^-$, com respeito ao seguinte conjunto de constantes: $\beta_1 = 4,2 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 6,6 \text{ M}^{-2}$, $\beta_3 = 3,3 \text{ M}^{-3}$ e $\beta_4 = 0,63 \text{ M}^{-4}$.

Figura 14 - Curva que representa os valores de $\log K_n$ vs. $n-1$ para o sistema $\text{Mn(II)}/\text{N}_3^-$, com respeito ao seguinte conjunto de constantes: $K_1 = 4,2 \text{ M}^{-1}$, $K_2 = 1,6 \text{ M}^{-1}$, $K_3 = 0,50 \text{ M}^{-1}$ e $K_4 = 0,19 \text{ M}^{-1}$.

Figura 15 - Comparação entre as curva de formação $\bar{n}$ vs. $[L]$ para os sistemas $Mn(II)/N_3^-$ e $Co(II)/N_3^-$. ($I = 2,00$ M ajustada com $NaClO_4$ e $T = 25,0^\circ C$)

VI . D E T A L H E S E X P E R I M E N T A I S

VI.1 - SOLUÇÕES E REAGENTES.

VI.1.1 - Preparação de soluções.

a) NaOH 1,0 M e 0,1 M - preparadas a partir do reagente Química Moderna, QM, P.A. [278].

b) H_2SO_4 0,1 M, $HClO_4$ 1,0 M e NaN_3 5,0 M - preparadas a partir do reagente Merck, P.A. [278].

c) $NaClO_4$ 5,0 M - preparada a partir da reação de $HClO_4$, de procedência Merck P.A., $d = 1,67 \text{ g/mL}$ e $\tau = 70\%$, com o respectivo carbonato alcalino.

Diluiu-se 500 mL do ácido a 1000 mL, com água destilada, e verteu-se essa solução em um becker de 2000 mL. Através do cálculo estequiométrico, levando-se em conta a pureza do reagente Na_2CO_3 , Merck, P.A., adicionou-se uma quantidade igual a 99% da massa necessária para reação total. Essa quantidade foi calculada propositadamente para ocasionar um excesso de $HClO_4$, pois a solução final do reagente $NaClO_4$, deveria possuir pH entre 5,5 e 6.

A reação correspondente segue abaixo:

Para verificar a presença de íons Fe^{3+} no ácido utilizado foram realizados ensaios, com prova e contra prova, utilizando como reagente NH_4SCN . Retirou-se, então, da solução concentrada de $HClO_4$, 3 gotas e, após diluição a 10 mL com água destilada, adicionou-se solução de NH_4SCN . Esse teste apresentou resultado negativo.

d) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 2,0 M - preparada também a partir da reação de HClO_4 , acima mencionado, com carbonato de manganês, reagente Fluka Chemie A. G.

Diluiu-se 125 mL do ácido concentrado a 250 mL, com água destilada. Transferiu-se, então, a solução recém-preparada para um béquer de 400 mL e adicionou-se uma certa massa do carbonato, calculada de forma que houvesse um ligeiro excesso de ácido, para evitar a hidrólise do manganês(II). Envolveu-se em todos os cálculos estequiométricos a pureza dos reagentes utilizados.

Essa solução permaneceu sob agitação constante durante dois dias e depois desse período foi filtrada a vácuo, utilizando funil de vidro sinterizado. Desprezou-se o resíduo, e a solução de coloração rósea, foi fervida por aproximadamente uma hora para eliminação do dióxido de carbono dissolvido, proveniente da reação.

A equação correspondente segue abaixo:

e) EDTA 0,1 M - preparada a partir do sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético, reagente Merck, P.A. [278].

f) $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 0,1 M - preparada a partir da reação de HClO_4 , acima mencionado com carbonato de cálcio, CaCO_3 , Q.M., Química Moderna. Antes da reação, este sal permaneceu por aproximadamente duas horas em estufa a 120°C .

A equação correspondente segue abaixo:

g) Negro de Eriocromo T - dispersão sólida a 1:1000 preparada a partir do reagente Merck, P.A., em cloreto de sódio, NaCl, reagente Q.M. Química Moderna [278].

h) Solução tampão $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$, pH = 10 - preparada a partir da dissolução de 35 g de cloreto de amônio em 285 mL de hidróxido de amônio, ambos reagentes Q.M., Química Moderna, elevando-se o volume a 500 mL com água destilada [278].

VI.1.2 - Padronização de soluções.

a) NaOH 0,1 M e 1,0 M - padronizadas por titulação direta com biftalado de potássio, $\text{HOOCOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$, reagente Química Moderna, Q.M., P.A., como padrão primário e utilizando fenolftaleína como indicador [278].

b) H_2SO_4 0,1 M e 0,5 M - padronizadas por titulação direta com as soluções de hidróxido de sódio, NaOH, 0,1 M e 1,0 M, acima padronizadas e utilizando fenolftaleína como indicador [278].

c) HClO_4 1,0 e 0,75 M - padronizadas por titulação direta com a solução de hidróxido de sódio, NaOH, 1,0 M, acima mencionada, e também por titulação com tetraborato de sódio, decahidratado, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, reagente Merck, P.A., utilizado como padrão primário, e utilizando alaranjado de metila como indicador [278].

d) NaClO_4 5,0 M - a solução de perclorato de sódio, utilizada como mantenedora da força iônica, foi padronizada por gravimetria.

Assim, volumes de 2,00, 3,00 e 3,50 mL foram transferidos para vários pesa-filtros, previamente tarados, os quais foram colocados em estufa a 120°C. Após permanecerem por aproximadamente 24 horas, foram retirados para um dessecador e forneceram, por diferenças de pesagens, a massa de sal contida em um determinado volume de solução.

Efetuuou-se em seguida a determinação e correção da acidez, até $\text{pH} = 5.460$, com solução de NaOH, 2,0 M. Em relação a correção da acidez deve ser ressaltado que primeiramente obteve-se o pH aproximado, com a utilização de papel indicador universal Merck. Depois de várias correções, o pH final foi determinado com eletrodo de vidro combinado, Micronal, utilizando soluções tampão $\text{pH} = 4$ e $\text{pH} = 7$ e um potenciômetro Micronal B-375.

As soluções de perclorato de sódio utilizadas para determinação do pH foram diluídas a 2,0 M, por ser essa a força iônica utilizada no trabalho analítico.

e) NaN_3 5,0 M - padronizada recolhendo-se 2,00 mL da mesma, utilizando-se bureta de pistão Metrohm AG Herisau de 5,00 mL, em um frasco de erlenmeyer de 25 mL, no qual adicionou-se uma alíquota de 25,00 mL de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 0,5 M.

Aqueceu-se até o completo deslocamento e expulsão do ácido azotídrico, HN_3 , resultante da reação, acompanhando-se e comprovando-se com papel de tornassol azul umedecido, e colocado na boca do frasco. Após resfriamento, a solução acima foi titulada com solução de hidróxido de sódio, NaOH, 1,0 M, utilizando fenolftaleína como indicador, onde, através da determinação do excesso de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 0,5 M, encontrou-se a concentração da solução de azoteto de sódio inicial.

As reações correspondentes são:

f) EDTA 0.1 M - padronizada com solução de perclorato de cálcio, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, utilizando como indicador Negro de Eriocromo T e solução tampão de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$, pH = 10. Esse procedimento, encontrado na literatura^[279], determina que as soluções de Ca^{2+} , isentas de Mg^{2+} , podem ser titulados diretamente com solução de EDTA utilizando Negro de Eriocromo T como indicador se as mesmas contiverem no máximo 50 mg de Ca^{2+} em cada 100 mL de solução^[279].

g) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 2.0 M - padronizada por complexometria com solução de EDTA. Dois métodos são indicados em função da concentração de íons Mn^{2+} livres na solução a analisar^[279, 280].

A titulação direta pode ser levada a efeito quando há menos de 30 mg de Mn^{2+} por 100 mL de solução. Porém, quando a concentração ultrapassa esse limite recomenda-se adicionar um excesso de solução de EDTA e, então, determinar esse excesso com soluções padronizadas de sulfato de zinco, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, ou sulfato de magnésio, $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, estabelecendo uma titulação por retorno.

Em ambos os casos o meio deve ser tamponado em pH = 10 com solução tampão $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$, utilizando Negro de Eriocromo T como indicador.

Assim sendo, para que pudéssemos realizar uma titulação direta, e considerando como real a concentração teórica obtida através da síntese do perclorato de manganês, deveríamos retirar dessa solução alíquotas tão pequenas que causariam desconfiança nos resultados

obtidos, em função dos recursos da aparelhagem utilizada.

Considerando esses fatores, optamos pelo método de titulação por retorno. Percebeu-se, porém, que esse processo ofereceu, na prática, dificuldade no que se refere à identificação visual do ponto final da reação, encontrando, desse modo, volumes diferentes e, conseqüentemente, resultados finais discordantes entre si.

Dessa forma, como alternativa, diluiu-se a solução original adequadamente de modo que fosse possível recolher aliquotas de volume maiores dessa nova solução e utilizar o método da titulação direta. A realização desse método apresentou uma melhor visualização no ponto final da reação, demonstrada nos volumes com valores próximos entre si e em um resultado final mais confiável. A diferença de resultados, como consequência da diferença de visualização do ponto final na titulação de retorno, talvez possam ser atribuídas a um fator cinético, já que na titulação direta faz-se um aquecimento da solução o que não está indicado para o método da titulação por retorno.

VI.2 - APARELHAGEM E PROCEDIMENTO.

VI.2.1 - Potenciômetro e eletrodo.

Utilizou-se um potenciômetro 654 pH Meter, Metrohm que apresenta uma precisão de 0.001 unidade de pH e um eletrodo de vidro combinado Metrhom AG Herisau 9100.

O condicionamento do eletrodo foi feito mantendo-se o mesmo termoequilibrado a $(25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C})$, por aproximadamente 15 minutos, na mesma solução de perclorato de sódio 2,0 M.

Para a calibração do eletrodo, antes das medições, recorreu-se

a uma solução de biftalato de potássio 0,050 M. ajustada em força iônica 2,0 M. com solução de NaClO_4 5,243 M^[281-283].

Essa solução exibe um pH condicional, na mesma força iônica de trabalho, igual a 3,795, referindo-se a concentração, e não atividade hidrogeniônica, e pode ser expressa por:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

O coeficiente de resposta potenciométrica do eletrodo de vidro, ou "slope", foi determinado através de titulações de solução de HClO_4 0,01 M com solução de NaOH 0,05 M a $(25,0 \pm 0,1^\circ\text{C})$, estando as duas soluções ajustadas em força iônica 2,00 M com solução de NaClO_4 .

Então, considerando que a solução padrão de ácido forneça um pH teórico padrão, pH_s , teremos um respectivo potencial teórico padrão, E_s , sendo S_n a inclinação Nernstiana teórica. Assim, o potencial condicional teórico, $E_s^{\circ'}$, pode ser calculado pela equação de Nernst com resposta normal, por:

$$E_s = E_s^{\circ'} - S_n \cdot \text{pH}_s$$

Mas, como a inclinação encontrada na prática difere do valor teórico, o novo potencial prático condicional pode, então, ser relacionado como:

$$E_s = E_c^{\circ'} - S_c \cdot \text{pH}_s$$

Igualando as equações acima, obtemos:

$$E_s^{\circ'} - S_n \cdot \text{pH}_s = E_c^{\circ'} - S_c \cdot \text{pH}_s$$

Logo, encontramos:

$$E_S^{o'} - E_C^{o'} = S_n \cdot pH_S - S_c \cdot pH_S$$

$$E_S^{o'} - E_C^{o'} = (S_n - S_c) \cdot pH_S$$

Dessa forma, através das curvas experimentais de potencial vs. pH teórico obtemos o coeficiente angular da reta originada, que corresponde ao cálculo do coeficiente angular de resposta potenciométrica do eletrodo de vidro [38].

$$\frac{E_S^{o'} - E_C^{o'}}{pH_S} = (S_n - S_c)$$

Supondo, então, que um eletrodo de vidro calibrado em um solução padrão, pH_S , seja colocado em uma solução de trabalho X onde o potencial E_X , correspondente ao pH_X , seja medido. Teríamos, teoricamente:

$$E_X = E_C^{o'} - S_c \cdot pH_X$$

Porém, devido a resposta não Nernstiana, na prática um pH_X é anotado, como:

$$E_X = E_S^{o'} - S_n \cdot pH_X'$$

Igualando, da mesma forma, as duas equações acima para a solução X, temos:

$$E_S^{o'} - S_n \cdot pH_X' = E_C^{o'} - S_c \cdot pH_X$$

Portanto, obtemos:

$$E_s^{o'} - E_c^{o'} = S_n \cdot pH_x' - S_c \cdot pH_x$$

Mas, como:

$$E_s^{o'} - E_c^{o'} = (S_n - S_c) \cdot pH_s$$

Então, temos:

$$(S_n - S_c) \cdot pH_s = S_n \cdot pH_x' - S_c \cdot pH_x$$

Assim, isolando pH_x , obtemos a equação abaixo que possibilita corrigir os valores anotados de pH_x' , correspondentes às resposta não Nernstianas do eletrodo, para os verdadeiros valores de pH.

$$pH_x = \frac{(S_c - S_n) \cdot pH_s + S_n \cdot pH_x'}{S_c}$$

Em medidas experimentais as correções serão maiores quanto mais distantes os valores de pH_x' estiverem dos valores de pH_s , em uma dada solução de calibração, o que significa dizer que os valores de S_n e S_c são muito diferentes. Quando, porém, estes valores forem iguais, não haverá necessidade de nenhuma correção, pois, como pode ser observado pela fórmula acima, pH_x será igual a pH_x' .

VI.2.2 - Procedimento experimental para obtenção de $\bar{n}$ e de $[L]$ no sistema $Mn(II)/HN_3/N_3^-$.

Prepararam-se doze soluções tampão de NaN_3/HN_3 , através da adição de soluções de NaN_3 4.892 M e de $HClO_4$ 0.7498 M e ajustando-se

em força iônica em 2,0 M com solução de NaClO_4 5,243 M.

A preparação dos tampões foi realizada em balões aferidos de 25,00 mL, utilizando-se buretas de pistão Metrohm AG Herisau de 10,00 e 5,00 mL, para a adição das soluções de NaN_3 e HClO_4 , respectivamente. A solução de NaClO_4 foi adicionada através de uma bureta de vidro com capacidade para 50,0 mL.

Aliquotas de 10,00 mL destas soluções foram transferidas para uma cela termoequilibrada, onde após a introdução do eletrodo recém-calibrado, anotou-se o valor de pH devido a solução tampão formada. Adicionou-se, em seguida, através de uma bureta de pistão Metrohm AG Herisau de 5,00 mL, a solução do íon metálico em estudo gerando uma outra posição de equilíbrio, anotando-se o novo valor de pH. Repetiu-se esse procedimento para as cinco adições em cada tampão, e terminada esta série, lavou-se, secou-se e recalibrou-se o eletrodo para a utilização nas outras soluções tampão.

A solução de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 1,002 M foi adicionada de maneira a resultar em concentrações finais de 20, 40, 60, 80 e 100 mM em íons Mn^{2+} .

Todas as soluções envolvidas, inclusive a água destilada utilizada, foram previamente desaeradas, por aproximadamente quinze minutos, através da passagem de nitrogênio.

A acidez do metal, ou seja, a concentração de íons H^+ proveniente da solução de HClO_4 utilizada para síntese da solução de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$, foi determinada e considerada quando da realização dos cálculos.

Utilizou-se para verificação dessa acidez uma solução de Mn^{2+} 0,1 M, com força iônica 2,0 M ajustada com solução de perclorato de sódio, NaClO_4 , 5,243 M. Mediu-se o pH com auxílio de um eletrodo de

vidro combinado, Micronal, e utilizou-se um potenciômetro Micronal B-375. Determinado o valor de pH para esta solução, calculou-se o valor da concentração hidrogeniônica para a solução concentrada, encontrando-se um valor de pH em torno de 3.137, o qual esteve de acordo com o trabalho analítico efetuado.

VI.2.3 - Cella de vidro termoequilibrada.

Tendo em vista trabalhos realizados com sucesso, anteriormente, verificamos que nossas determinações poderiam ser iniciadas com volumes da solução tampão NaN_3/HN_3 de 5, 10 ou 25 mL. Para evitar operarmos com volumes muito pequenos, excluímos o primeiro, e tendo em vista a disponibilidade do material volumétrico no laboratório, optamos pelo volume intermediário.

Entretanto, as células para volume de trabalho de 10 mL que dispunhamos não eram termoequilibradas, além de possuírem um espaço vazio, relativamente grande, entre a solução e a tampa. Devemos mencionar também, que a existência desse espaço não traduz nenhum benefício nas determinações, pois, inicialmente preenchido por ar, permite, lentamente, a saturação com HN_3 liberado da solução tampão.

Analisando esses fatores, então, desenhamos uma cela com camisa de termoequilização para um volume inicial de trabalho de 10 mL, que permite a introdução do eletrodo de vidro combinado, da barra magnética, necessária à agitação, e do capilar por onde será introduzida a solução do íon metálico. Essa cela mantém, ainda, o menor espaço possível entre a solução e a rolha de borracha, que a veda completamente, conforme se observa na Figura 13.

VII . P E R S P E C T I V A S F U T U R A S

• medidas em mm

Figura 13 - Esquema da cela termostaticada utilizada nas determinações

VII. PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente trabalho irá continuar, e pelo menos na fase inicial serão feitos os seguintes estudos:

a) Acompanhamento da modificação do potencial do sistema Mn(II)/Mn(III) em diversas soluções de azoteto e também de mais de um nível de [Mn(II)], causados pela oxidação espontânea. A concentração de HN_3 também deve influir no processo.

Os seguintes parâmetros devem, pois, influir nesta oxidação: $[\text{O}_2]$, $[\text{HN}_3]$, $[\text{N}_3^-]$ e $[\text{Mn(II)}]$.

b) Será feita também um acompanhamento das mudanças espectrais das soluções em processo de oxidação.

c) A aceleração da oxidação espontânea do Mn(II) poderá, como no caso do cobalto (II), ser causada pela presença de S(IV). A cinética desse processo poderá ser acompanhada em sistema "stopped-flow".

d) A reação de MnO_4^- com tampão de HN_3/N_3^- gera soluções fortemente coloridas que se suspeitam serem formas reduzidas do manganês, não necessariamente Mn(III), mas possivelmente Mn(IV) ou mesmo Mn(V).

VIII . R E S U M O

VIII. RESUMO

Foram estudados os equilíbrios dos complexos de Mn(II) com íons azoteto, em meio aquoso, por método potenciométrico indireto, através de medidas de pH, em meio de azoteto 0 a 1.8 M, e a 25,0°C, utilizando força iônica 2.00 M mantida com perclorato de sódio. Nas diferentes concentrações de íon metálico empregadas, 20, 40, 60, 80 e 100 mM, obteve-se uma mesma curva de formação de número médio de ligantes vs. concentração de ligante livre, o que configura a inexistência de complexos polinucleares nessas condições experimentais.

Os valores de número médio de ligantes, $\bar{n}$, e de concentração de ligante livre, [L], foram utilizados para a integração de função de Bjerrum, obtendo-se a função de Fronaeus, $F_0(L)$, a partir da qual calcularam-se, por métodos gráficos e matemáticos, as quatro sucessivas constantes globais de equilíbrio: $\beta_1 = 4,15 \pm 0,02 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 6,81 \pm 0,04 \text{ M}^{-2}$, $\beta_3 = 3,33 \pm 0,02 \text{ M}^{-3}$ e $\beta_4 = 0,63 \pm 0,01 \text{ M}^{-4}$.

Avaliando os valores das constantes, observa-se que os complexos formados são fracos e, em obediência à regra de Irving e Williams, são menos estáveis que os complexos de cobalto (II) e de níquel (II).

Em concentrações de ligante superiores a 1M há condições para lenta oxidação espontânea dos complexos de manganês(II) a manganês(III) com significativas mudanças espectrais.

IX . A B S T R A C T

IX. ABSTRACT

The equilibria of complex formation between manganese(II) cations and azide anions were studied in aqueous medium by an indirect potentiometric method, at 25°C and ionic strength 2.0 M (NaClO_4). The equilibrium data were based on pH measurements of Mn(II) in N_3^-/HN_3 buffers. Metal ion concentration changing from 20 to 100 mM have defined one single formation curve of $\bar{n}$ (Bjerrum function) vs. $[\text{N}_3^-]$ which is an evidence that only mononuclear species are present in the working solutions.

Integration of the formation curve from the best $\bar{n}$ vs. $[\text{N}_3^-]$ data leads to Fronaeus function data. They were properly treated to obtain the formation by a variety of methods (graphic and mathematical). The best set formed is: $\beta_1 = 4.15 \pm 0.02 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 6.61 \pm 0.04 \text{ M}^{-2}$, $\beta_3 = 3.33 \pm 0.02 \text{ M}^{-3}$ e $\beta_4 = 0.63 \pm 0.01 \text{ M}^{-4}$.

The complex are weaks and are in agreement with the Irving and Williams rule, i. e., less stable than the corresponding complexes of Ni(II) and Co(II) .

At ligand concentration higher than 1.0 M there were conditions for a slow spontaneous oxidation of manganese(II) complexes to manganese to manganese(III), with remarkable spectral changes.

X . G L O S S A R I O D E S Í M B O L O S
E A B R E V I A Ç Õ E S

X. GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Absorbância
A^{-1}	Matriz inversa de A
$\bar{A}$	Matriz transposta de A
a	Atividade
$\text{\AA}$	Angstrom
calc.	Calculado
cm^2	Centímetro quadrado
cpx.	Complexado
C'	Concentração analítica de uma espécie na solução estoque
C_M	Concentração total ou analítica do metal
C_L	Concentração total ou analítica do ligante
[]	Concentração de equilíbrio
d	Desvio ou diferença
D	Determinante de uma matriz
exp.	Experimental
E	Potencial
E_a	Potencial de assimetria do eletrodo de vidro
E.E.C.C.	Energia de estabilização do campo cristalino
E_j	Potencial de junção
E_{ref}	Potencial de referência
E%	Erro percentual
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
F_1 ou F_2	Fator de correção para diluição
f_i	Fator de nivelamento do grau de complexação
F	Faraday = 96487 Coulombs

$F_0(L)$	Grau de complexação
$F_1(L)$	Grau de complexação para a espécie i
$F_0(L)_{\text{máx.}}$	Valor máximo alcançado para o grau de complexação
g	Grama
H^+	Concentração de íons H^+
I	Força iônica
K_a	Constante de ionização ácida ou de associação
K_n	Constante parcial de formação de espécies ML_n
L	Litro ou ligante
L'	Ligante diferente de L
log	Logaritmo em base 10
ln	Logaritmo em base e
m	Massa ou índice para espécies mononucleares
mL	Mililitro
mM	Milimolar
M	Metal ou molar
M'	Metal diferente de M.
$\bar{n}$	Função de formação ou número médio de ligantes
$\bar{n}_{\text{max}}$	Função de formação ou número médio de ligantes máximo
nm	Nanômetro
N	Número de valores de um conjunto
pH	Antilog da concentração hidrogeniônica
pH_1	pH de uma solução tampão sem adição de íon metálico
pH_2	pH de uma solução tampão com adição de íon metálico
pK	Antilog da constante de ionização
r^2	Coeficiente de correlação (mínimos quadrados)
R	Radical orgânico ou constante universal dos gases ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Ref. ou ref.	Referência
s	Estimativa do desvio padrão
S	Soma de complexidade (Leden), função residual no cálculo por mínimos quadrados ou fator de proporcionalidade entre pH e potencial
T	Valor tabelado no teste de Student
T	Temperatura
V_{H^+}	Volume de solução de H^+
V_M	Volume de solução do íon metálico
$V_{N_3^-}$	Volume inicial de solução de azoteto
V_T	Volume total
X	Haletos ou solução de trabalho
α	Relação $[L]/C_L$ ou fator de nivelamento de equações simultâneas
α_0	Inverso do grau de complexação
α	Grau de formação da espécie MX_i
β	Relação $[M]/C_M$
β_n	Constante global de formação de ML_n
$\bar{\beta}_n$	Média dos valores de β_n
γ	Coeficiente de atividade
π	ligação pi
Δ	variação
λ	comprimento de onda
σ	ligação sigma
Σ	somatório

XI . A P E N D I C E

XI. APÊNDICE

1) Programa em GWBASIC para cálculo do número médio de ligantes e de ligante livre.

```
10 CLS:LPRINT "CALCULO DO NUMERO MEDIO DE LIGANTES EM SISTEMAS L/HL
   ATRAVES DE MEDIDAS DE pH.":LPRINT
20 FOR A = 1 TO 79: LPRINT "=";:NEXT A:LPRINT
30 LPRINT TAB (10); "DADOS DE CALIBRACAO DE pH DO ELETRODO DE
   VIDRO.":LPRINT
40 PRINT TAB (10); "pH DA SOLUCAO TAMPAO.":INPUT PH (0)
50 LPRINT TAB (10); "pH DA SOLUCAO TAMPAO, PH (0) = ":LPRINT USING
   "##.###" ; PH(0)
60 PRINT TAB (10); "SLOPE NERNSTIANO.": INPUT NS
70 LPRINT TAB (10); "SLOPE NERNSTIANO. NS = ": LPRINT USING
   "#.####"; NS
80 PRINT TAB (10); "SLOPE EXPERIMENTAL.": INPUT ES
90 LPRINT TAB (10); "SLOPE EXPERIMENTAL, ES =": LPRINT USING
   "#.####"; ES
100 PRINT TAB (10); "PRODUTO IONICO DA AGUA, KW.":INPUT KW
110 LPRINT TAB (10); "PRODUTO IONICO DA AGUA, KW =":LPRINT KW
120 PRINT TAB (10); "INCERTEZA DA MEDIDA DE pH, DELTA pH.": INPUT DH
130 LPRINT TAB (10); "INCERTEZA DA MEDIDA DE pH, DH = ": LPRINT DH
140 FOR A = 1 TO 79: PRINT "=";: NEXT A: PRINT
150 FOR A = 1 TO 79: LPRINT "=";: NEXT A: LPRINT
160 PRINT:LPRINT
170 PRINT TAB (10); "SOLUCAO DO CATION METALICO:"
180 LPRINT TAB (10); "SOLUCAO DO CATION METALICO:" : LPRINT
```



```

190 PRINT TAB (1); "CONCENTRACAO DO METAL:";: INPUT MCC(1)
200 LPRINT TAB (1); "CONCENTRACAO DO METAL, MCC(1) = ";: LPRINT USING
    "#.####"; MCC(1)
210 PRINT TAB (10); "ACIDEZ LIVRE:";: INPUT MHC(1)
220 LPRINT TAB (10); "ACIDEZ LIVRE, MHC(1) =";: LPRINT MHC(1)
230 FOR A = 1 TO 79: PRINT "=";: NEXT A: PRINT
240 FOR A = 1 TO 79: LPRINT "=";: NEXT A: LPRINT
250 PRINT TAB (1); "SOLUCAO DE TRABALHO, L/HL:"
260 LPRINT TAB (1); "SOLUCAO DE TRABALHO, L/HL:"; LPRINT
270 PRINT TAB (10); "VOLUME INICIAL:";: INPUT IV
280 LPRINT TAB (10); "VOLUME INICIAL, IV = ";: LPRINT IV
290 PRINT TAB (10); "pH INICIAL:";: INPUT IHC(1)
300 LPRINT TAB (10); "pH INICIAL, IHC(1) = ";: LPRINT USING
    "##.###" ; IHC(1)
310 PRINT TAB (10); "CONCENTRACAO DE L,HL:";: INPUT LC(1), HLC(1)
320 LPRINT TAB (10); "CONCENTRACAO DE L,HL; LC(1),HLC(1) = ";: LPRINT
    LC(1), HLC(1)
330 IHC(2) = ( NS / ES * IHC(1) ) - ( NS - ES ) * PHC(0) / ES
340 HC(2) = EXP ( -2.30258509# * IHC(2) )
350 K = ( LC(1) * HC(2) + HC(2) * HC(2) ) / ( HLC(1) - HC(2) ) : PK =
    -0.434294482# * LOG (K)
360 PRINT:LPRINT
370 LPRINT "pH CORRIGIDO = ";: LPRINT IHC(2)
380 LPRINT "CONCENTRACAO DE LIGANTE LIVRE = "; ( LC(1) + HC(2) )
390 LPRINT TAB(1); "K = "; K ; TAB (1); "PK= "; PK
400 FOR A = 1 TO 79: LPRINT "=";: NEXT A: LPRINT
410 LPRINT TAB (1); "DADOS DA TITULACAO:"
420 PRINT TAB (10); "VOLUME DA SOLUCAO DO CATION METALICO:";: INPUT MV

```

```

430 LPRINT TAB (10); "VOLUME DA SOLUCAO DO CATION METALICO, MV = ";
      LPRINT MV
440 PRINT TAB (10); "pH FINAL = "; INPUT FHC(1)
450 LPRINT TAB (10); "pH FINAL, FHC(1) = "; LPRINT USING "##.###"; FHC(1)
460 FOR A = 1 TO 79: PRINT "=";: NEXT A: PRINT
470 FOR A = 1 TO 79: LPRINT "=";: NEXT A: LPRINT
480 F1 = IV / (IV + MV); F2 = MV / (IV + MV)
490 LC(2) = LC(1) * F1; HLC(2) = HLC(1) * F1; MHC(2) = MHC(1) * F2; MCC(2) =
      MCC(1) * F2
500 B = LC(2) - MHC(2) + K; C = K * ( HLC(2) +MHC(2) )
510 HC(3) = ( SQRT (B * B + 4 * C) - B ) / 2
520 LC(3) = LC(2) - MHC(2) + HC(3)
530 HLC(3) = HLC(2) + MHC(2) - HC(3)
540 GOSUB 820
550 NC(1) = MN; L = LC(4); FH = FHC(2)
570 FHC(1) = FHC(1) + DH
580 GOSUB 820
590 FOR A = 1 TO 79: PRINT "=";: NEXT A: PRINT
600 FOR A = 1 TO 79: LPRINT "=";: NEXT A: LPRINT
610 LPRINT "CONCENTRACAO DE LIGANTE LIVRE:"; L
620 LPRINT "NUMERO MEDIO DE LIGANTE:"; NC(1)
630 LPRINT "PRECISAO:"; NC(1) - MN
640 FOR A = 1 TO 79: LPRINT "=";: NEXT A: LPRINT
650 CLS: PRINT "OPCOES:"
660 PRINT: PRINT TAB (5); " 1) NOVA ADICAO DE CATIO METALICO"
670 PRINT TAB (5); "2) NOVA SERIE L/HL"
675 PRINT TAB (5); "3) FIM"
680 INPUT Z

```

```

690 IF Z = 1 GOTO 400
700 IF Z = 2 GOTO 240
710 IF Z = 3 THEN END
820 FH(2) = ( NS / ES * FH(1) ) - ( NS - ES ) * PH(0) / ES
830 HH(2) = EXP ( -2.30258509# * FH(2) )
835 OH(1) = KW / H(3): OH(2) = KW / HH(2)
840 HL(4) = HL(3) - HH(2) + H(3) + OH(2) - OH(1)
850 LC(4) = K * HL(4) / HH(2)
860 MN = ( LC(3) - LC(4) + HH(2) - H(3) - OH(2) + OH(1) ) / MC(2)
870 RETURN

```

2) Programa em QBASIC para integração da curva $\bar{n}$ vs. $\log [L]$ e preparo das equações simultâneas.

```
CLS
```

```
PRINT "Programa INTEGREN. ( Usar a impressora)."
```

```
PRINT
```

```
PRINT "INTEGRACAO DA CURVA DE NUMERO MEDIO VS. LOG [L]": PRINT
```

```
PRINT "Segue com preparo de equacoes simultaneas niveladas"
```

```
CLEAR
```

```
PRINT
```

```
PRINT "Quantos pares de [L] e NM";:INPUT j
```

```
PRINT
```

```
DIM l(j),nm(j),f(j),f1(j),cf(11)
```

```
FOR i = 1 TO j
```

```
PRINT "entrar [L], NM";i ;:INPUT l(i), nm(i)
```

```
NEXT i
```

```
f(1) = 1 / ( 1 - nm(1) )
```

```
f(1) = ( f(1) - 1 ) / l(1)
```

```
FOR i = 2 TO j
```

```
a = nm (i-1) * ( LOG ( l(i) ) - LOG ( l (i-1) ) )
```

```
b = ( (nm (i) - nm (i-1) ) * ( LOG ( l(i) ) - LOG ( l(i-1) ) ) ) / 2
```

```
f(i) = EXP ( a + b + LOG ( f (i-1) ) )
```

```
f1(i) = ( f(i) - 1 ) / l(i)
```

```
NEXT i
```

```
CLS
```

```
FOR d = 1 TO 79:PRINT "=";:NEXT d:PRINT
```

```
PRINT TAB (3);"[L]"; TAB (20);"N. MEDIO"; TAB (40);"FO(X)"; TAB (60);  
"F1(X)"
```

```

FOR d = 1 TO 79:PRINT "=";:NEXT d:PRINT
LPRINT "Programa INTEGREN, para integracao de NM vs. log [L]"
LPRINT:LPRINT "Tabela de dados calculados":LPRINT
FOR d = 1 TO 79:LPRINT "=";:NEXT d:LPRINT
LPRINT TAB (3);"[L]"; TAB (20);"N.MEDIO"; TAB (40);"FO(X)"; TAB (60);
    "F1(X)"
FOR d = 1 TO 79:LPRINT "=";:NEXT d:LPRINT
FOR i = 1 TO j
PRINT TAB (2);:PRINT USING"##.###^";l(i);
PRINT TAB (20);:PRINT USING"##.###^";nm(i);
PRINT TAB (40);:PRINT USING"##.###^";f(i);
PRINT TAB (60);:PRINT USING"##.###^";f1(i);
LPRINT TAB (2);:LPRINT USING"##.###^";l(i);
LPRINT TAB (20);:LPRINT USING"##.###^";nm(i);
LPRINT TAB (40);:LPRINT USING"##.###^";f(i);
LPRINT TAB (60);:LPRINT USING"##.###^";f1(i);
NEXT i
PRINT
FOR d = 1 TO 79:PRINT "-";:NEXT d:PRINT:PRINT
FOR d = 1 TO 79:LPRINT "-";:NEXT d:LPRINT:LPRINT
PRINT "digite: 1) para encerrar"
PRINT "      2) para preparo de equacoes simultaneas niveladas"
PRINT
INPUT d
IF d = 1 GOTO 10 ELSE 20
10: END
20: PRINT
FOR a = 1 TO 6

```

```

yy (a) = 0
NEXT a
FOR b = 1 TO 11
cf (b) = 0
NEXT b
FOR i = 1 TO j
ff = f(j) / f(i)
FOR a = 1 TO 6
yy (a) = yy (a) + ( f(j) - ff ) * ff * l(i) ^ a
NEXT a
FOR b = 1 TO 11
cf (b) = cf (b) + ( l(i) ^ (b+1) ) * ff * ff
NEXT b
NEXT i
30: PRINT "Quantos complexos sucessivos";:INPUT c
CLS
PRINT TAB (20); "EQUACOES SIMULTANEAS DE GRAU"; c
LPRINT: LPRINT
LPRINT TAB (20); "EQUACOES SIMULTANEAS DE GRAU"; c
LPRINT:LPRINT
f = 0
FOR d = 1 TO c
PRINT TAB (30); "Equacao"; d
LPRINT TAB (30); "EQUACAO"; d
LPRINT
PRINT TAB (20); "y"; d; "="; yy (d)
LPRINT TAB (20); "y"; d; "="; :LPRINT USING "##.###^"; yy (d)
FOR e = 1 TO c

```

```

PRINT TAB (20); "Coef. beta"; e; "="; :LPRINT USING "##.###^"; cf
    (e + f)
LPRINT TAB (20); "Coef. beta"; e; "="; :LPRINT USING "##.###^"; cf
    (e + f)
NEXT e
f = f + 1
FOR k = 1 TO 79:PRINT "-";:NEXT k:PRINT
FOR k = 1 TO 79:LPRINT "-";:NEXT d:LPRINT
NEXT d
PRINT:LPRINT
PRINT "digite: 1) para finalizar"
PRINT "      2) para preparo de novo conjunto de eq. simultaneas"
INPUT e
IF e = 1 GOTO 40 ELSE 50
40: END
50: LPRINT "CALCULO DE NOVO CONJUNTO DE EQUACOES SIMULTANEAS": LPRINT
GOTO 30

```

3) Programa em QBASIC para resolução de equações simultâneas.

```
CLS
PRINT "EQUACOES SIMULTANEAS"
PRINT
CLEAR
PRINT "Programa EQSIM"
LPRINT "Programa EQSIM para EQUACOES SIMULTANEAS"
PRINT:PRINT
LPRINT:LPRINT
PRINT "Numero de equacoes";
INPUT r
LPRINT "Numero de equacoes"; r
LPRINT
DEFDLB A.Y
DIM a ( r, r + 1 )
PRINT
PRINT "Formar matriz de coeficientes:"
PRINT
LPRINT TAB (40); "Formar matriz de coeficientes"
LPRINT
FOR j = 1 TO r
PRINT "Equacao"; j
LPRINT "EQUACAO"; j
LPRINT
PRINT
FOR i = 1 TO r+1
IF i = r+1 THEN 190
```



```

PRINT "    coeficiente"; i;
LPRINT TAB (10); "coeficiente"; i;
GOTO 200
190: PRINT"    termo constante";
LPRINT TAB (10); "termo constante";
200: INPUT a ( j, i )
LPRINT USING "##.###^0000"; a ( j, i )
NEXT i
NEXT j
FOR j = 1 TO r
FOR i = 1 TO r
IF a ( i, j ) <> 0 THEN 320
NEXT i
290: PRINT "sem solucao unica"
LPRINT: LPRINT "Sem solucao unica"
END
320: FOR k = 1 TO r+1
SWAP a ( j, k ), a ( i, k )
NEXT k
y = 1 / a ( j, j )
FOR k = 1 TO r+1
a ( j, k ) = y * a ( j, k )
NEXT k
FOR i = 1 TO r
IF i = j THEN 490
y = -a ( i, j )
FOR k = 1 TO r+1
a ( i, k ) = a ( i, k ) + y * a ( j, k )

```

```

NEXT k
490: NEXT i
NEXT j
PRINT: PRINT
LPRINT: LPRINT
LPRINT TAB (40); "SOLUCOES:"
LPRINT
PRINT "Solucoes: ":PRINT
FOR i = 1 TO r
PRINT TAB (10); "x"; i; "=";:PRINT USING "##.###^0000"; a ( i, r+1 )
LPRINT TAB (10); "x"; i; "=";:LPRINT USING "##.###^0000"; a ( i, r+1 )
LPRINT
NEXT i
FOR k = 1 TO 79: LPRINT "=";: NEXT k: LPRINT
LPRINT: LPRINT
END

```

40 Programa em QBASIC para normalização da curva por ajuste de polinômio.

```
CLS
PRINT "REGRESSAO DE ORDEM N"
LPRINT "REGRESSAO DE ORDEM N - programa POLY2": LPRINT
PRINT
40: CLEAR
DEFDBL A-Z: DEFINT D, I-L, N
PRINT
70: PRINT "Grau de equacao. (Digite zero para encerrar:"
INPUT d
LPRINT "Grau de equacao: "; d
IF d = 0 THEN GOTO 940
IF d < 2 THEN PRINT CHR$(7); "2 ou maior, por favor": GOTO 70
110: PRINT "Numero de pontos a entrar:"
INPUT n
LPRINT "Numero total de pontos: "; n
IF d < 3 THEN PRINT CHR$(7); "3 ou maior, por favor": GOTO 110
IF d <> n-1 THEN 180
PRINT CHR$(7); "O numero de pontos nao pode ser menor que zero"
LPRINT "O numero; de; pontos; nao; pode; ser; menor; que; zero;"
LPRINT "Grau da equacao"
PRINT "Grau da equacao": GOTO 70
180: DIM a( 2 * d + 1), r( d + 1. d + 2), t( d + 2)
a(1) = n
LPRINT "Pares X,Y introduzidos:"
LPRINT
```

```

FOR i = 1 TO n
PRINT "Entrar X, Y "; i;
INPUT x,y
LPRINT "      ( X, Y)"; i; " = "; x; "." ; y
FOR j = 2 TO 2 * d + 1
a (j) = a (j) + x ^ (j - 1)
NEXT j
FOR k = 1 TO d + 1
r (k, d + 2) = t (k) + y * x ^ (k - 1)
t (k) = t (k) + y * x ^ (k - 1)
NEXT k
t (d + 2) = t (d + 2) + y ^ 2
NEXT i
FOR j = 1 TO d + 1
FOR k = 1 TO d + 1
r ( j, k) = a ( j + k - 1 )
NEXT k
NEXT j
FOR j = 1 TO d + 1
FOR k = 1 TO d + 1
420 : IF r ( k, j) <> 0 THEN 460
NEXT k
PRINT CHR$(7); "Solucao nao unica"
LPRINT "solucao nao unica"
GOTO 40
460 : FOR i = 1 TO d + 2
SWAP r (j, i), r (k, i)
NEXT i

```

```

z = 1 / r (j, j)
FOR i = 1 TO d + 2
r (j, i) = z * r (j, i)
NEXT i
FOR k = 1 TO d + 1
IF k = j THEN 590
550 z = -r (k, j)
FOR i = 1 TO d + 2
r (k, i) = r (k, i) + z * r (j, i)
NEXT i
590 : NEXT k
NEXT j
PRINT
PRINT TAB (15); "constante = "; CSNG ( r ( 1, d + 2 ) )
LPRINT TAB (15); "constante = "; CSNG ( r ( 1, d + 2 ) )
FOR j = 1 TO d
PRINT "Coeficiente de grau "; j; " = "; CSNG ( r (j + 1, d + 2 ) )
LPRINT "Coeficiente de grau "; j; " = "; CSNG ( r (j + 1, d + 2 ) )
LPRINT
NEXT j
PRINT
LPRINT
p = 0
FOR j = 2 TO d + 1
p = p + r ( j, d + 2) * ( t (j) - a (j) * t (1) / n )
NEXT j
q = t (d + 2) - t(1) ^ 2 / n
z = q - p

```

```

1 = n - d - 1
PRINT
r2 = p / q
PRINT " Coeficiente de determinacao R2 = "; CSNG (r2)
LPRINT " Coeficiente de determinacao R2 = "; CSNG (r2)
PRINT "      Coeficiente de correlacao = "; SQR (r2)
LPRINT "      Coeficiente de correlacao = "; SQR (r2)
PRINT "      Erro padrao de estimativa = "; SQR ( ABS ( z / 1 ) )
LPRINT "      Erro padrao de estimativa = "; SQR ( ABS ( z / 1 ) )
PRINT "Interpolacao: ( ou digite zero para reiniciar programa)"
LPRINT
FOR a = 1 TO 20: LPRINT "-";: NEXT a: LPRINT
LPRINT "Interpolacao?: ( ou digite zero para reiniciar programa)"
LPRINT
840 : p = r ( 1, d + 2)
PRINT "x =";
INPUT x
LPRINT "x ="; x,
IF x = 0 THEN 40
FOR j = 1 TO d
p = p + r (j + 1, d + 2) * x ^ j
NEXT j
PRINT, " y = "; CSNG (p)
LPRINT, " y = "; CSNG (p)
FOR a = 1 TO 20: PRINT "~";: NEXT a: PRINT
PRINT
GOTO 840
940 PRINT: END

```

5) Programa em TURBOBASIC para auxílio no cálculo das incertezas das constantes β_1 e β_2 .

```
10 CLS

REM Esse programa realiza calculo de incertezas das constantes

t$ = "Incertezas de constantes 1 :encontra F1'(x). B1 E B2"

LOCATE 1,(80 - LEN (t$))\2 : PRINT t$ :LPRINT t$

PRINT

PRINT "Quantos pares de valores a Introduzir";:INPUT j

PRINT

DIM l(j),f1(j),f1'(j),b1(j),b2(j)

FOR i = 1 TO j

PRINT "Entrar Valores: [L],F1(x) - ";i ;:INPUT l(i),f1(i)

NEXT i

PRINT

PRINT "Qual o valor de B1 anterior";:INPUT B1

PRINT "Qual o valor de B2 anterior";:INPUT B2

PRINT "Qual o valor de B3 anterior (fixa)";:INPUT B3

PRINT "Qual o valor de B4 anterior (fixa)";:INPUT B4

FOR i = 1 TO j

LET f1'(i) = f1(i) - ( B3*l(i)^2 ) - ( B4*l(i)^3 )

LET b1(i) = f1(i) - ( B2*l(i) )

LET b2(i) = ( f1(i) - B1 )/l(i)

NEXT i

CLS

LPRINT:LPRINT "Tabela de valores encontrados":LPRINT

FOR d = 1 TO 80:PRINT "=";:NEXT d:PRINT

FOR d = 1 TO 80:LPRINT "=";:NEXT d:LPRINT
```

```

PRINT TAB (5); "[L]"; TAB (20); "F1(x)"; TAB (35); "F1'(x)"; TAB (50); "B1 "_
; TAB (65); "B2"

LPRINT TAB (5); "[L]"; TAB (20); "F1(x)"; TAB (35); "F1'(x)"; TAB (50); _
"B1 "; TAB (65); "B2"

LPRINT

FOR d = 1 TO 80:PRINT "-";:NEXT d:PRINT

FOR i = 1 TO J
PRINT TAB (2);:PRINT USING"##.###^";l(i);
PRINT TAB (17);:PRINT USING"##.###^";f1(i);
PRINT TAB (32);:PRINT USING"##.###^";f1(i);
PRINT TAB (47);:PRINT USING"##.###^";b1(i);
PRINT TAB (62);:PRINT USING"##.###^";b2(i);
LPRINT TAB (2);:LPRINT USING"##.###^";l(i);
LPRINT TAB (17);:LPRINT USING"##.###^";f1(i);
LPRINT TAB (32);:LPRINT USING"##.###^";f1(i);
LPRINT TAB (47);:LPRINT USING"##.###^";b1(i);
LPRINT TAB (62);:LPRINT USING"##.###^";b2(i)
NEXT i

PRINT

FOR d = 1 TO 80:PRINT "-";:NEXT d:PRINT:PRINT
FOR d = 1 TO 80:LPRINT "-";:NEXT d:LPRINT:LPRINT
PRINT "Outro calculo (1-sim/O-nao)";:INPUT c
IF c = 1 THEN 10 ELSE 100
PRINT

100 LOCATE 15,35:PRINT "C'est fini !":BEEP 1
END

```


6) Programa em TURBOBASIC para auxílio no cálculo das incertezas das constantes β_3 e β_4 .

```
10 CLS

REM Esse programa realiza calculo de incertezas das constantes
t$ = "Incertezas de constantes 2 :encontra F3(x), B3 E B4"
LOCATE 1,(80 - LEN (t$))/2 : PRINT t$ : LPRINT t$

PRINT

PRINT "Quantos pares de valores a introduzir";:INPUT j.

PRINT

DIM l(j),f0(j),f3(j),b3(j),b4(j)

FOR i = 1 TO j
PRINT "Entrar Valores: [L],F0(x) = ";i ;:INPUT l(i),f0(i)
NEXT i

PRINT

PRINT "Qual o valor de B1 anterior";:INPUT B1
PRINT "Qual o valor de B2 anterior";:INPUT B2
PRINT "Qual o valor de B3 anterior";:INPUT B3
PRINT "Qual o valor de B4 anterior";:INPUT B4

FOR i = 1 TO j
LET f3(i) = ( ( ( ( (f0(i) - 1)/l(i) ) - B1 )/l(i) ) - B2) / (l(i) )
LET b3(i) = f3(i) - ( B4*l(i) )
LET b4(i) = ( f3(i) - B3 )/l(i)
NEXT i

CLS

LPRINT:LPRINT "Tabela de valores encontrados":LPRINT
FOR d = 1 TO 80:PRINT "=";:NEXT d:PRINT
FOR d = 1 TO 80:LPRINT "=";:NEXT d:LPRINT
```

```

PRINT TAB (5); "[L]"; TAB (20); "FO(x)"; TAB (35); "F3(x)"; TAB (50); "B3" _
; TAB (65); "B4"
LPRINT TAB (5); "[L]"; TAB (20); "FO(x)"; TAB (35); "F3(x)"; TAB (50); _
"B3"; TAB (65); "B4"
LPRINT
FOR d = 1 TO 80:PRINT "-";:NEXT d:PRINT
FOR i = 1 TO J
PRINT TAB (2);:PRINT USING"##.###^";1(i);
PRINT TAB (17);:PRINT USING"##.###^";f0(i);
PRINT TAB (32);:PRINT USING"##.###^";f3(i);
PRINT TAB (47);:PRINT USING"##.###^";b3(i);
PRINT TAB (62);:PRINT USING"##.###^";b4(i);
LPRINT TAB (2);:LPRINT USING"##.###^";1(i);
LPRINT TAB (17);:LPRINT USING"##.###^";f0(i);
LPRINT TAB (32);:LPRINT USING"##.###^";f3(i);
LPRINT TAB (47);:LPRINT USING"##.###^";b3(i);
LPRINT TAB (62);:LPRINT USING"##.###^";b4(i)
NEXT i
PRINT
FOR d = 1 TO 80:PRINT "-";:NEXT d:PRINT:PRINT
FOR d = 1 TO 80:LPRINT "-";:NEXT d:LPRINT:LPRINT
PRINT "Outro calculo (1-sim/O-nao)";:INPUT c
IF c = 1 THEN 10 ELSE 100
PRINT
100 LOCATE 15,35:PRINT "C'est fini !":BEEP 1
END

```

XII . REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

XII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) P. SENISE, "Sobre a reação entre íons cobalto (II) e íon azoteto". Tese apresentada ao concurso de Docência-livre na Cadeira de Química Geral, Inorgânica e Química Analítica na Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo (1955).
- 2) P. SENISE, J. Am. Chem. Soc., 81, 4196 (1959).
- 3) E. F. A. NEVES, "Estudo sobre a reação entre íons azoteto e cations metálicos em meio aquoso". Tese orientada pelo Prof. Dr. P. Senise, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da USP, São Paulo (1965).
- 4) O. E. S. GODINHO, "Estudo sobre a interação de íons metálicos em solução aquosa e seu aproveitamento analítico". Tese orientada pelo Prof. Dr. Pascoal A. Senise, Fac. Filos. Ciên. e Letras das USP, São Paulo (1969).
- 5) P. SENISE, Mikrochim. Acta, 5, 640 (1957).
- 6) P. SENISE, An. Assoc. Brasil. Quim., 18, 77 (1959)
- 7) P. SENISE & E. F. A. NEVES, J. Am. Chem. Soc., 83, 4146 (1961).
- 8) P. SENISE & E. F. A. NEVES, Anal. Chim. Acta, 48, 177 (1969)
- 9) P. SENISE & E. F. A. NEVES, An. Acad. Bras. Ciênc., 41, 333 (1969).
- 10) P. SENISE & O. E. S. GODINHO, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3641 (1970).
- 11) E. F. A. NEVES & L. SANT'AGOSTINO, Anal. Chim. Acta, 49, 591 (1970)

- 12) P. SENISE & E. F. A. NEVES, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 351 (1971).
- 13) E. F. A. NEVES, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 571 (1971).
- 14) P. SENISE, Anal. Chim. Acta, 38, 53 (1966)
- 15) E. F. A. NEVES & P. SENISE, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1915 (1972).
- 16) P. SENISE & E. F. A. NEVES, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1923 (1972).
- 17) E. OLIVEIRA, "Aproveitamento analítico da reação cobre(II)/azoteto, equilíbrio e dados termodinâmicos". Tese orientada pelo Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1974).
- 18) R. TOKORO, "A existência de onda catalítica na sistema cobalto(II)/azoteto/ácido azotídrico". Dissertação orientada pelo Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1974).
- 19) E. F. A. NEVES, E. OLIVEIRA & L. SANT'AGOSTINO, Anal. Chim. Acta, 87, 243 (1976)
- 20) Z. L. SANTOS, E. A. NEVES & I. G. R. GUTZ, Anais do I Simp. Bras. Eletroq. e Eletroan., Instituto de Química da USP, São Paulo (1978), p. 110.
- 21) E. F. A. NEVES & E. OLIVEIRA, Proceedings of XVIII International Conference on Coordination Chemistry, São Paulo (1977), p. 240.
- 22) E. A. NEVES, E. OLIVEIRA & Z. L. SANTOS, Talanta, 27, 609 (1980).
- 23) E. OLIVEIRA & E. A. NEVES, Ciênc. e Cult. (Suplemento), 26(7), 134 (1974).

- 24) E. OLIVEIRA & E. A. NEVES, Ciênc. e Cult. (Suplemento), 25(6), 108 (1973).
- 25) E. OLIVEIRA & E. A. NEVES, Ciênc. e Cult. (Suplemento), 23, 67 (1971).
- 26) R. TOKORO, "Estudos sobre a redução polarográfica de ácido azotídrico e das condições de aparecimento de ondas catalíticas". Tese orientada pelo Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1976).
- 27) M. E. V. SUÁREZ, "Estudos de equilíbrios nos sistemas cobalto(II)/azoteto e níquel(II)/azoteto. Desenvolvimento de método para cálculo de constantes de equilíbrio para complexos polinucleares". Tese orientada pelo Prof. Dr. E.F.A. Neves, Instituto de Química da USP (1983).
- 28) E. F. A. NEVES & R. TOKORO, Proceedings of XVIII International Conference on Coordination Chemistry, São Paulo (1977), p. 197.
- 29) E. A. NEVES, R. TOKORO & M. E. V. SUÁREZ, J. Chem. Res., (S) 376, (M) 4401 (1979).
- 30) E. A. NEVES, R. TOKORO & M. E. V. SUÁREZ, Anais do I Simp. Bras. Eletroq. e Eletroan., Instituto de Química da USP, São Paulo (1978), p. 61.
- 31) E. F. A. NEVES, D. W. FRANCO & P. SENISE, J. Eletroanal. Chem., 60(3), 341 (1975).
- 32) E. A. NEVES, M. E. V. SUÁREZ & R. TOKORO, I Encontro Regional de Química da Soc. Bras. de Química, São Carlos (1979), p. 90
- 33) E. A. NEVES, M. E. V. SUÁREZ & R. TOKORO, II Encontro Regional de Química da Soc. Bras. de Química, Araraquara (1980), p. 97.

34) Z. L. SANTOS & E. A. NEVES, Anais do II Simp. Bras. Eletroq. e Eletroan., Instituto de Química da USP, São Paulo (1980), p. 29.

35) R. TOKORO & G. O. NETO, Anais do II Simp. Bras. Eletroq. e Eletroan., Instituto de Química da USP, São Paulo, (1980), p. 93.

36) M. AUGELLI, "Determinação argentimétrica de íons azoteto". Dissertação orientada pelo Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1981).

37) T. V. da SILVA, "Uso analítico do íon azoteto. Estudos de equilíbrios químicos no sistema $U(VI)/N_3^-$ e $Co(II)/N_3^-$ ". Tese orientada pelo Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1984).

38) E. A. NEVES & T. V. SILVA, Anais do IV Simp. Bras. Eletroq. e Eletroan., USP/UFSCar, São Paulo (1984), p. 63.

39) W. L. POLITO & E. A. NEVES, Anais do III Simp. Bras. Eletroq. e Eletroan., USP/UFSCar, São Paulo (1982), p. 421.

40) E. A. NEVES & M. PETERS, 124^o A. C. S., Annual Meeting, CHAS section, p. 67. Kansas City, USA (1982).

41) D. W. FRANCO, "Sobre a formação do pseudo-haleta. 1,2,3,4 - tiatriazol-5-tiolato, $CS_2N_3^-$, com íons metálicos em meio aquoso". Tese orientada pelo Prof. Dr. E.F.A. Neves, Instituto de Química da USP (1972).

42) L. H. MAZO, "Estudos potenciométricos no sistema tiocianato/tiocianogênio". Tese orientada pelo Prof. Dr. E. F. A. Neves. Instituto de Química da USP, São Paulo (1978).

43) V. L. S. L. MENDICELLI, "Equilíbrio no sistema cobalto(II)/tiocianato". Dissertação orientada pelo Prof. Dr. E. F. A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1980).

44) J. F. ANDRADE, "Estudo espectrofotométrico e aproveitamento analítico das reações do íon azoteto com cobre(II) e ferro(III). Formação de complexos e equilíbrios". Tese orientada pelo Prof. Dr. E. F. A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1981).

45) W. L. POLITO, "Estudos oxidimétricos e eletroanalíticos do íon 1,2,3,4 - tiatriazol-5-tiolato. $CS_2N_3^-$ ". Tese orientada pelo Prof. Dr. E. F. A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1983).

46) E. A. NEVES & T. V. SILVA, 124^o A. C. S., Annual Meeting, CHAS section, p. 59, Kansas City, USA (1982).

47) F. FEIGL & G. ANGER, Spot-tests in Inorganic Analysis, p. 447, Elsevier, Amsterdam (1972).

48) J. GEBERT, Die Autoxidation von Co(II) in azidhaltiger Lösung in Gegenwart von Sulfit: Untersuchung zur Reaktion und ihrer Anwendbarkeit auf die Bestimmung von S(IV) in Niederschlägen und Aussenluft". Tese orientada pelo Prof. Dr. D. Klockow e co-orientada pelo Prof. Dr. E. F. A. Neves, Universidade de Dortmund, Alemanha (1988).

49) J. GEBERT, E. A. NEVES & D. KLOCKOW, Fresenius Z. Anal. Chem., 331, 260 (1988).

50) N. COICHEV & E. A. NEVES, Polyhedron, 8, 641 (1989).

51) E. A. NEVES, N. COICHEV, J. GEBERT & D. KLOCKOW, Fresenius Z. Anal. Chem., 335, 386 (1989).

52) R. VAN ELDIK, N. COICHEV & E. A. NEVES, Inorg. Chim. Acta, 179, 133 (1991).

53) P. GRIESS, Ann, 137, 39 (1866).

54) E. FISCHER, Ann, 190, 67 (1878).

- 55) A. W. BROWNE, A. B. HOEL, G. B. L. SMITH & F. W. SWEZEY, J. Am. Chem. Soc., 45, 2541 (1923)
- 56) A. W. BROWNE, J. Am. Chem. Soc., 56, 1116 (1934)
- 57) L. BIRCKENBACH & K. KELLERMANN, Ber., 58, 786 (1925).
- 58) P. WALDEN & L. F. AUDRIETH, Chem. Rev., 5, 339 (1928).
- 59) M. C. SNEED, J. L. MAYNARD & R. C. BRASTED, Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3, p. 233, D. Van Nostrand, New York (1954).
- 60) T. MOELLER, Inorganic Chemistry - An Advanced Textbook, p. 463, Wiley, New York (1963).
- 61) S. PATAI, The Chemistry of the Azido Group, 626 p., Wiley, London (1971).
- 62) Z. L. SANTOS & E. F. A. NEVES, Quim. Nova., 7, 15 (1984).
- 63) I. LANGMUIR, J. Am. Chem. Soc., 41, 1543 (1919).
- 64) W. L. JOLLY, The Inorganic Chemistry of Nitrogen, p. 62, W. A. Benjamin, New York (1964).
- 65) F. A. COTTON & G. WILKINSON, Advanced Inorganic Chemistry, 3rd ed., p. 352, Wiley Interscience, New York (1972).
- 66) Z. DORI & R. ZIOLO, Chem. Rev., 73, 247 (1973).
- 67) W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, P. PÖLLMANN, E. SCHUIERER & K. FELDLE, Chem. Ber., 100, 2335 (1967).
- 68) W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, P. PÖLLMANN & R. S. TOBIAS, Inorg. Chim. Acta., 2, 467 (1968).

- 69) W. P. FEHLHAMMER, W. BECK & P. PÖLLMANN, Chem. Ber., 102, 3903 (1969).
- 70) W. BECK & W.P. FEHLHAMMER. Complexes of Metals With Nitrogen Containing Pseudohalide Ligands. in: C. C. Addison and D. B. Sowerby, MTP International Review of Science: Inorganic Chemistry, Series One, Vol.2, Ch. 9, p. 253, Butterworths, London (1972).
- 71) R. SNELGROVE & E. L. KING, J. Am. Chem. Soc., 84, 4609 (1962).
- 72) G. J. PALENIK, Acta Crystallogr., 17(4), 360 (1964). Apud, Chem. Abstr., 60, 12739c (1964).
- 73) W. P. FEHLHAMMER & L. F. DAHL, J. Am. Chem. Soc., 94 (10), 3377 (1972).
- 74) K. V. WERNER & W. BECK, Chem. Ber., 105, 3209 (1972).
- 75) R. MASON, G. A. RUSHOLME et al., Chem. Commun., 496 (1971).
- 76) J. NELSON & S. M. NELSON, J. Che. Soc. (A), 1597 (1969).
- 77) R. F. ZIOLO, A. P. GAUGHAN, Z. DORI et al., Inorg. Chem., 10(6), 1289 (1971).
- 78) A. HAIM, J. Am. Chem. Soc., 88, 2324 (1966).
- 79) M. E. V. SUÁREZ & E. F. A. NEVES, Polyhedron, 11, 759 (1992).
- 80) F. A. COTTON & G. WILKINSON, Advanced Inorganic Chemistry, p. 352, Wiley, New York (1972).
- 81) H. D. MOYA, E. A. NEVES, M. E. V. SUAREZ IHA & N. COICHEV, Anais do VIII Simp. Bras. Eletroq. e Eletroan., UNICAMP, Campinas (1992), p. 33.
- 82) T. CURTIUS, Ber., 23, 3023 (1890).

- 83) T. CURTIUS, Ber., 24, 3341 (1891).
- 84) T. CURTIUS & RADENHAUSEN, J. Prakt. Chem., 43(2), 207 (1891).
- 85) T. CURTIUS, Ber., 26, 1263 (1893).
- 86) T. CURTIUS & K. HEIDENREICH, Ber., 27, 2684 (1894).
- 87) T. CURTIUS & K. HEIDENREICH, J. Prakt. Chem., 52(2), 454 (1895).
- 88) T. CURTIUS, Bull. Soc. Chim. Fr., 14, 1004 (1895).
- 89) T. CURTIUS, Ber., 29, 759 (1896).
- 90) L. M. DENNIS, J. Am. Chem. Soc., 18, 947 (1896).
- 91) L. M. DENNIS & M. DOAN, J. Am. Chem. Soc., 18, 970 (1896).
- 92) L. M. DENNIS & C. H. BENEDICT, J. Am. Chem. Soc., 20, 225 (1898).
- 93) L. M. DENNIS & A. DARAPSKY, J. Prakt. Chem., 61, 408 (1900).
- 94) L. M. DENNIS & A. W. BROWNE, J. Am. Chem. Soc., 26, 577 (1904).
- 95) L. M. DENNIS & H. ISHAM, J. Am. Chem. Soc., 29, 18, 216 (1907).
- 96) J. W. TURRENTINE & R. L. MOORE, J. Am. Chem. Soc., 34, 375 (1912).
- 97) J. W. TURRENTINE & R. L. MOORE, J. Am. Chem. Soc., 34, 385 (1912).
- 98) L. F. AUDRIETH, Chem. Rev., 15, 169 (1934).
- 99) H. ROSENWASSER, Hydrazoic Acid and the Metal Azides (A Literature Survey), p. 72, U. S. Army Engineer Research and Development Laboratories, Fort Belvoir, Virginia (1958).

- 100) B. L. EVANS, A. D. YOFFE & P. GRAY, Chem. Rev., 59, 515 (1959).
- 101) P. GRAY, Quart. Rev., 17, 941 (1963).
- 102) A. D. YOFFE, Development in Inorganic Nitrogen Chemistry, Vol. 1, p. 72, Elsevier, New York (1966).
- 103) J. W. MELLOR, Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. 8, p. 328, Longman, London (1962).
- 104) E. A. BURNS & F. D. CHANG, J. Phys. Chem., 63, 1314 (1959).
- 105) G. L'ABBÉ, Bull. Soc. Chim. Fr., 1127 (1975).
- 106) H. DÜRR & H. KOBER, Top. Curr. Chem., 66, 89 (1976).
- 107) T. A. RICHTER, Energ. Mater., 1, 15 (1977). Apud, Chem. Abstr., 88, 15174a (1978).
- 108) J. THIELE, Ber., 44, 2522 (1911).
- 109) S. B. HENDRICKS & L. PAULING, J. Am. Chem. Soc., 47, 2904 (1925).
- 110) G. HERZBERG, F. PATAT & H. VERLERGER, Z. Elektrochem., 41, 522 (1935).
- 111) V. SCHOMAKER & R. SPURR, J. Am. Chem. Soc., 64, 1184 (1942).
- 112) J. J. LAGOWSKY, Modern Inorganic Chemistry, p. 806, Marcel Decker, New York (1973).
- 113) U. MÜLLER, Structure and Bonding 14 - Inorganic Chemistry, p. 141, Dunitz, Springer-verlag, New York (1973).
- 114) L. G. SILLÉN & A. E. MARTELL, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Sec. I: Inorganic Ligands; Sec. II: Organic Ligands,

Special publication 17, p. 161, Chemical Society, London (1964).

115) K. B. YATSIMIRSKII & V. P. VASIL'EV, Instability Constants of Complex Compounds, p. 214, Pergamon Press, New York (1960).

116) J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH & L. G. SILLÉN, Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part II: Inorganic Ligands. Special publication 7, p. 131, Chemical Society, London (1958).

117) F. FEIGL & G. ANGER, Spot-tests in Inorganic Analysis, Elsevier, Amsterdam (1972), p.357.

118) H. W. VOGEL, Ber., 8, 1533 (1875).

119) G. SAINI & G. OSTACOLI, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 346 (1958).

120) N. TANAKA & T. TAKAMURA, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 15 (1959).

121) H. I. FEINSTEIN, Anal. Chim. Acta, 15, 288 (1956).

122) F. G. SHERIF & A. M. AWAD, J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 94 (1961).

123) F. G. SHERIF & A. M. AWAD, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 179 (1962).

124) F. G. SHERIF & A. M. AWAD, Anal. Chim. Acta, 26, 235 (1962).

125) B. K. S. NAIR, L. H. PRABHU & D. G. VARTAK, J. Sci. Ind. Res., 20B, 489 (1961). Apud, Chem. Abstr., 56, 15147a (1962).

126) H. K. EL-SHAMY & M. F. NASSAR, J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 124 (1960).

127) F. G. SHERIF & B. I. RAAFAT, Anal. Chim. Acta, 35(13), 2116 (1963).

128) F. MAGGIO, V. ROMANO & L. PELLERITO, Ann. Chim. (Rome), 57(2), 191 (1967).

129) L. M. ALEIXO. "Estudo da reação entre íons de Mn(II) e íons azoteto em solução aquosa". Dissertação orientada pelo Prof. Dr. O. E. S. Godinho, Instituto de Química, UNICAMP (1975).

130) P. GRAY & T. C. WADDINGTON, Proc. Roy. Soc. (A), 253, 106 (1956).

131) F. G. SHERIF & W. M. ORABY, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 152 (1961).

132) D. L. BALL & E. L. KING, J. Am. Chem. Soc., 80, 1091 (1958).

133) F. G. SHERIF, W. M. ORABY & H. SADEK, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1373 (1962).

134) J. DOYLE, A. G. SYKES & A. ADIN, J. Chem. Soc., A, 1314 (1968).

135) P. J. STAPLES, J. Chem. Soc. (A), 2731 (1968).

136) M. ARDON, J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 173 (1961).

137) R. G. CLEM & E. H. HUFFMAN, Anal. Chem., 37(9), 1155 (1965).

138) G. T. ROGERS, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 339 (1958).

139) F. G. SHERIF & K. F. MICHAIL, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 999 (1963).

140) R. G. CLEM & E. H. HUFFMAN, Anal. Chem., 37(1), 86 (1965).

141) J. VŘEŠŤÁK, F. KRÁLIK & J. SOUČEK, Collect. Czech. Chem. Commun., 25, 2155 (1960). Apud, Chem. Abstr., 55, 3266g (1961).

142) I. LEDEN & N. H. SCHÖÖN, Chem. Abstr., 49, 1466c (1955).

- 143) T. R. MUSGRAVE & R. N. KELLER, Inorg. Chem., 4(12), 1793 (1965)
- 144) P. GERDING, Acta Chem. Scand., 20, 2771 (1966).
- 145) D. BANERJEA & I. P. SINGH, J. Indian Chem. Soc., 39(5), 353 (1962). Apud, Chem. Abstr., 57, 10750h (1962).
- 146) D. FORSTER & W. D. HORROCKS, Jr., Inorg. Chem., 5(9), 1510 (1966).
- 147) F. MAGGIO, V. ROMANO & L. PELLERITO, J. Electroanal. Chem., 15, 227 (1967).
- 148) H. C. EGGHART, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1538 (1969).
- 149) S. AHRLAND & E. AVSAR, Acta Chem. Scand., A 29(10), 881 (1975)
- 150) V. S. K. NAIR & G. H. NANCOLLAS, J. Chem. Soc., Part I, 318 (1957).
- 151) S. SUZUKI, J. Chem. Soc. Japan, 73, 150 (1952). Apud, Chem. Abstr., 46, 9952h (1952).
- 152) G. VOGT, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 69, 648 (1965).
- 153) T. N. SRIVASTAVA & N. SINGH, Z. Anorg. Allg. Chem., 343, 211 (1966).
- 154) M. G. EVANS & G. H. NANCOLLAS, Trans. Faraday Soc., 49, 363 (1953).
- 155) G. H. NANCOLLAS, J. Chem. Soc., Part II, 1458 (1955).
- 156) A. HAIM, J. Am. Chem. Soc., 86, 2352 (1964).
- 157) S. SUZUKI, J. Chem. Soc. Japan, 73, 278 (1952). Apud, Chem. Abstr., 46, 6907g (1952).

- 158) V. GUTMANN & W. K. LUX, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2391 (1967).
- 159) V. GUTMANN, O. LEITMANN et al., Monatsh., 98(1), 188 (1967).
- 160) V. GUTMANN & H. LAUSSEGER, Monatsh., 98(2), 439 (1967).
- 161) V. GUTMANN & O. LEITMANN, Monatsh., 97(3), 926 (1966).
- 162) V. GUTMANN, O. LEITMANN & R. SCHÜTZ, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 2, 133 (1966).
- 163) V. GUTMANN & H. BARDY, Z. Anorg. Chem., 361, 213 (1968).
- 164) M. BERTOTTI, "Estudos potenciométricos sobre a formação de complexos entre índio (III) e azoteto. em meio aquoso". Dissertação orientada pelo Prof. Dr. R. Tokoro, Instituto de Química da USP, São Paulo (1986).
- 165) W. BECK, K. FELDL & E. SCHUIERER, Angew. Chem., 77(10), 458 (1965).
- 166) W. BECK, K. FELDL & E. SCHUIERER, Angew. Chem., 78(4), 267 (1966).
- 167) F. von KRÖHNKE & B. SANDER, Z. Anorg. Allg. Chem., 334, 66 (1964).
- 168) F. A. COTTON & M. GOODGAME, J. Am. Chem. Soc., 83, 1777 (1961).
- 169) H. H. SCHMIDTKE & D. GARTHOFF, J. Am. Chem. Soc., 89, 1317 (1967).
- 170) R. G. PEARSON, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963).
- 171) R. G. PEARSON, J. Chem. Educ., 45, 581, 643 (1968).

- 172) J. E. HUHEEY, Inorganic chemistry: Principles of Structure and Reactivity, p. 227, Harper & Row, New York (1975).
- 173) S. S. M. HASSAN, M. A. AHMED, S. A. M. MARZOUK & E. M. ELNEMMA, Anal. Chem., 63, 1547 (1991).
- 174) R. B. HESLOP & H. JONES, Química Inorgânica, p. 765, 2^a ed, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1976).
- 175) J. D. LEE, Química Inorgânica - Um Texto Conciso, p. 507, Ed. Edgard Blücher, São Paulo (1980).
- 176) D. D. PERRIN, Organic Complexing Reagents: Structure, Behavior and Application to Inorganic Analysis, p. 38, Interscience, London (1964).
- 177) F. A. COTTON & G. WILKINSON, Basic Inorganic Chemistry, p. 578, Wiley, New York (1976).
- 178) C. C. LIANG, Manganese, in Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, vol. 1, Marcel Dekker, New York (1973).
- 179) R. P. MOULDING, Coord. Chem. Rev., 52, 183 (1983).
- 180) W. M. LATIMER, Oxidation Potentials, p. 234, Prentice Hall, 2^a ed., New Jersey (1952).
- 181) J. J. MORGAN, Principles and Applications of Water Chemistry, p. 561, Wiley, New York (1967).
- 182) T. A. ZORDAN & L. G. HEPLER, Chem. Rev., 68, 737 (1968).
- 183) B. TREMILLON et al, J. Electroanal. Chem., 127, 179 (1981).
- 184) D. W. BOARDMAN, J. L. CAI & D. PLETCHER, J. Electroanal. Chem., 149, 49 (1983).

- 185) J. DOLEZAL et al., J. Electroanal. Chem., 52, 261 (1974)
- 186) G. DONOSA, J. DOLEZAL & J. ZYKA, J. Electroanal. Chem., 49, 461 (1974).
- 187) J. MOCÁK & D. I. BUSTIN, J. Electroanal. Chem., 57, 369 (1974).
- 188) L. WÖHLER & F. MARTIN, Ber., 50, 586 (1917).
- 189) O. E. S. GODINHO & L. M. ALEIXO, J. Coord. Chem., 6(1), 245 (1977).
- 190) O. E. S. GODINHO & L. M. ALEIXO, J. Coord. Chem., 10(4), 207 (1980).
- 191) E. AVSAR, J. Inorg. Nucl. Chem., 42(6), 881 (1980).
- 192) L. TREINÁL & M. MRÁHAVOVÁ, Chem. Zvesti., 31(2), 145 (1977)
- 193) G. DAVIES, L. J. KIRSCHENBAUM & K. KUSTIN, Inorg. Chem., 7, 147 (1968).
- 194) G. DAVIES, L. J. KIRSCHENBAUM & K. KUSTIN, Inorg. Chem., 8, 663 (1969).
- 195) J. BAREK & A. BERKA, CRC Critical Rev. Anal. Chem., 9, 55 (1980).
- 196) K. HIGASHIYAMA & H. HIRATA, Talanta, 19, 391 (1972).
- 197) D. E. MULCAHY & D. MIDGLEY, Talanta, 32, 7 (1985).
- 198) E. B. BUCHAMAN JR. & J. L. SEAGO, Anal. Chem., 40, 3, 517 (1968).
- 199) J. MOTONAKA, H. NISHIOKA, S. IKEDA & N. TANAKA, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 39 (1986).

- 200) G. BODLANDER & R. FITTIG, Z. Phys. Chem., 39, 597 (1902).
- 201) J. BJERRUM, Chem. Rev., 46(2), 381 (1950).
- 202) J. N. BRONSTED & K. PEDERSEN, Z. Phys. Chem., 103, 307 (1923).
- 203) G. BIEDERMANN & L. G. SILLÉN, Arkiv Kemi, 5, 425 (1953).
- 204) F. J. C. ROSSOTTI & H. S. ROSSOTTI. The Determination of Stability Constants, p. 425, McGraw-Hill, New York (1961).
- 205) M. T. BECK, Chemistry of Complex Equilibria, p. 285. Van Nostrand, London (1970).
- 206) H. S. ROSSOTTI. The study of ionic equilibria, p 138, Longman, London (1978).
- 207) D. R. CROW, Polarography of metal complexes, p. 203. Academic Press, New York (1969)..
- 208) M. M. JONES, Elementary coordination chemistry, p. 473, Prentice Hall, London (1964).
- 209) L. G. SILLÉN, Quart. Rev., 13, 146 (1959).
- 210) G. H. NANCOLLAS & M. B. TOMSON; Pure & Appl. Chem., 54(12), 2675 (1982).
- 211) S. FROANEUS, Acta. Chem. Scand., 4, 72 (1950).
- 212) M. T. BECK, Ref. 205, p. 33.
- 213) A. E. MARTELL & R. J. MOTEKAITIS, The determination and use of stability constants, p. 216, VCH Publishers, New York (1988).
- 214) R. W. SCHIMD & C. N. REILLEV, J. Am. Chem. Soc., 5, 5513 (1956).

215) N. COICHEV, "Estudo crítico de equilíbrios no sistema cobalto(II)/tiocianato". Tese orientada pelo Prof. Dr. E.F.A. Neves, Instituto de Química da USP (1980).

216) I. G. R. GUTZ, "Estudos de adsorção e de equilíbrios no sistema cádmio(II)/piridina/cloreto. Desenvolvimento de instrumentação". Tese orientada pelo Prof. Dr. E. F. A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1978).

217) M. P. PETERS, "Estudos de equilíbrios em sistema misto cobre(II)/aminas heterocíclicas/azoteto e aproveitamento analítico". Tese orientada pelo Prof. Dr. E. F. A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1980).

218) H. M. DAWSON, J. Chem. Soc., 95, 870 (1909).

219) D. B. SCAIFE & H. J. V. TYRRELL, J. Chem. Soc., 392, (1958).

220) R. G. BATES, Eletrometric pH determinations, Chapman and Hall, London (1954).

221) H. S. ROSSOTTI, Talanta, 21, 809 (1974).

222) J. BJERRUM, Metal amine formation in aqueous solution, P. Haase and Son, Copenhagen (1941).

223) M. CALVIN & K. W. WILSON, J. Am. Chem. Soc., 77, 1477 (1955).

224) S. FRONAEUS, "Komplexsystem has koppar". Lund: Gleerupska Univ. Bokhandeln. (1948), 139 p. C.A., 44, 3394d (1950).

225) R. G. BATES, CRC Critical Rev. Anal. Chem., 10, 247 (1981).

226) G. I. MOODY & J. C. R. THOMAS, Talanta, 19, 623 (1972).

227) R. G. TAVARES, "Estudos potenciométricos e de solubilidade no sistema iodo/iodeto. Desenvolvimento de método da cálculo de

constantes de equilíbrio". Tese orientada pelo Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1981).

228) L. ANGNES. "Estudos potenciométricos e espectrofotométricos dos sistemas $\text{UO}_2^{2+}/\text{SCN}^-$, H^+ e HSCN/SCN^- ". Dissertação orientada pelo Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1981).

229) D. N. HUME. Proc. 17th Int. Conf. Coord. Chem., Moscou (1973).

230) D. D. FORD & D. N. HUME, J. Am. Chem. Soc., 73, 5321 (1951).

231) J. J. LINGANE, Chem. Rev., 29, 1 (1941).

232) H. McCONNELL & N. DAVIDSON, J. Am. Chem. Soc., 72, 3164 (1950).

233) I. LEDEN, Z. Physik. Chem., A 188, 160 (1941).

234) J. C. SULLIVAN & J. C. HINDMAN; J. Am. Chem. Soc., 74, 6091 (1952).

235) E. A. NEVES, N. MILCKEN, I. G. R. GUTZ & R. G. TAVARES, Anais do II Simp. Bras. Eletroq. e Eletroan., Instituto de Química da USP, São Paulo (1980), p. 152.

236) G. F. REYNOLDS & H. SHALGOVSKY, Anal. Chim. Acta., 10, 386 (1954).

237) F. J. C. ROSSOTTI & H. S. ROSSOTTI, Acta. Chem. Scand., 9, 1166 (1955).

238) A. M. BOND, Coord. Chem. Rev., 6, 377 (1971).

239) M. E. V. S. IHA & E. F. A. NEVES, Química Nova, 12(4), 342 (1989).

240) N. C. MILCKEN. "Nova sistemática de cálculo de constantes de formação de complexos sucessivos mononucleares por solução de equações simultâneas". Dissertação orientada pelo Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1977).

241) R. ROMANETTI, G. ANTONELLI, J. GALEA & G. FERRONI, J. Chim. Phys., 70, 11 (1973).

242) D. L. McMASTER & W. L. SHAAP, Proc. Indiana Acad. Sci., 67, 111 (1958).

243) H. THUN, F. VERBEEK & W. VANDERLEEV, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2109 (1967).

244) P. PAOLETTI, A. VACCA & D. ARENARE, J. Phys. Chem., 70, 193 (1966).

245) S. P. DATTA & A. K. GRZYBOWSKI, J. Chem. Soc., (A), 1059 (1966).

246) K. MOMOKI, H. SATO & H. OGAWA, Anal. Chem., 39, 1072 (1967).

247) W. A. E. McBRYDE, Talanta, 21, 979 (1974).

248) M. C. CHATTOPADHYAYA & R. S. SINGH, Anal. Chim. Acta, 70, 49 (1974).

249) 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". Tese orientada pelo Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1980).

250) Z. L. SANTOS, R. G. TAVARES & E. A. NEVES, Anais do II Simp. Bras. Eletroq. e Eletroan., Instituto de Química da USP, São Paulo (1980), p. 167.

251) L. A. AZEVEDO, Z. L. SANTOS, L. A. MAZO & E. A. NEVES. Anais do II Simp. Bras. Eletroq. e Eletroan., Instituto de Química da USP, São Paulo (1980), p. 195.

252) Z. L. SANTOS, G. O. CHIERICE & E. A. NEVES. Anais do II Simp. Bras. Eletroq. e Eletroan., Instituto de Química da USP, São Paulo (1980), p. 35.

253) M. M. ORTEGA. "Proposta de algoritmo para o estudo de sistemas binários de complexos mononucleares em solução a partir de dados espectrofotométricos". Tese de livre-docência, Instituto de Química da UNESP, Araraquara (1980).

254) T. KADEN & A. ZUBERBUHLER. Talanta, 18, 61 (1971).

255) F. GAIZER. Coord. Chem. Rev., 27, 195 (1979).

256) G. O. CHIERICE. "Potencialidades analíticas dos sistemas $\text{UO}_2^{+2}/\text{N}_3^-$ e $\text{UO}_2^{+2}/\text{SCN}^-$. Estudos de equilíbrio e novas idéias para tratamento da dados experimentais". Tese orientada pelo Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves. Instituto de Química da USP, São Paulo (1979).

257) E. F. A. NEVES, N. C. MILCKEN & D. W. FRANCO, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 2081 (1981).

258) F. J. C. ROSSOTTI, H. S. ROSSOTTI & R. J. WHEWEL, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2051 (1971).

259) P. GANS, Coord. Chem. Rev., 19, 99 (1976).

260) D. D. PERRIN, Talanta, 24, 339 (1977).

261) L. MEITES, CRC Critical Rev. Anal. Chem., 8, 1 (1979).

262) J. RYDBERG & J. C. SULLIVAN, Acta Chim. Scand., 13, 186 (1959).

- 263) J. C. SULLIVAN, J. RYDBERG & W. F. MILLER, Acta Chim. Scand., 13, 2023 (1959).
- 264) J. RYDBERG & J. C. SULLIVAN, Acta Chim. Scand., 13, 2057 (1959).
- 265) J. RYDBERG, Acta Chim. Scand., 14, 157 (1960).
- 266) J. RYDBERG, Acta Chim. Scand., 15, 1723 (1961).
- 267) D. D. PERRIN & I. G. SAYCE, J. Chem. Soc. (A), 82 (1967).
- 268) D. D. PERRIN, I. G. SAYCE & V. S. SHARMA, J. Chem. Soc. (A), 1755 (1967).
- 269) L. MEITES, CRC Critical Rev. Anal. Chem., 8, 7 (1979).
- 270) J. O. J. PECCHIONI, "Estudo potenciométrico dos equilíbrios no sistema cobre (II)/acetato e obtenção de dados difusionais dos complexos sucessivos". Dissertação orientada pelo Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1988).
- 271) E. A. NEVES & M. E. V. SUÁREZ, Anais do V Simp. Bras. Eletroq. e Eletroan., Instituto de Química da USP, São Paulo (1986), p. 793.
- 272) E. F. A. NEVES, I. G. R. GUTZ & R. G. TAVARES: J. Eletroanal. Chem., 179, 91 (1984).
- 273) N. COICHEV, comunicação pessoal.
- 274) N. BACCAN et al., Química analítica quantitativa elementar, p. 259. 2^a ed., Edgard Blücher, São Paulo (1979).
- 275) W. P. LATIMER, Oxidation Potentials, p. 39, 102 e 237, Prentice Hall, 2^a ed., New Jersey (1952).
- 276) A. J. BARD, R. PARSONS & J. JORDAN, Standard potentials in aqueous solution, p. 834, Marcell Deckker, New York (1985).

- 277) H. M. IRVING & R. J. P. WILLIAMS, J. Chem. Soc., 3192 (1953).
- 278) A. I. VOGEL, Análise Inorgânica Quantitativa, p. 690, 4^a ed., Guanabara, Rio de Janeiro (1981).
- 279) Métodos complexométricos de valoración con Titriplex, MERCK, 3^a ed., E. Merck, Darmstadt.
- 280) H. A. FLASCHKA, EDTA Titrations, p. 77 (1959).
- 281) F. A. CAVICCHIOLI, V. A. SEDANO, J. F. ANDRADE & E. F. A. NEVES, Resumo da 32^a Reunião Anual da SBPC, p. 354, Rio de Janeiro (1980).
- 282) P. L. BAILEY, Analysis with Ion-selective Electrodes, p. 204, 2^a ed., Heydon, London (1980).
- 283) J. VESELY, D. WEISS & K. STULIK, Analysis with ion-selective electrodes, p. 99, Wiley, New York (1978).

XIII . C U R R I C U L U M V I T A E

XIII. CURRICULUM VITAE

NOME: Horácio Dorigan Moya

NASCIMENTO: 09/11/64 - São Paulo - SP

FORMAÇÃO ACADEMICA:

1) Segundo Grau

Curso - Técnico em Química

Estabelecimento - Escola Técnica Walter Belian

Período - 1980-1983

2) Graduação

Curso - Licenciatura e Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas

Estabelecimento - Universidade Mackenzie

Período - 1985-1988

3) Pós-graduação

Área de concentração - Química Analítica

Nível - Mestrado

Orientador - Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves

Período - 1990-1993

OCUPAÇÃO: Bolsista CNPq

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS:

"Estudo potenciométrico dos equilíbrios no sistema manganês(II) / azoteto em solução aquosa", H. D. Moya, E. A. Neves, M. E. V. Suárez e N. Coichev. VIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Universidade de Campinas, São Paulo, de 13 a 15 de abril de 1992.