

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

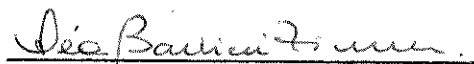
INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por LUIZ DE SOUSA SANTOS JÚNIOR e aprovado pela Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Claudio Airoidi (P)



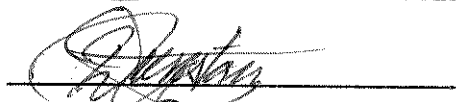
Prof.^a Dr.^a Lea Barbieri Zinner (M)



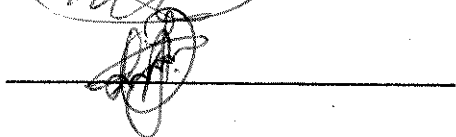
Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra (M)



Prof. Dr. Pedro O. Dunstan Lozano (M)



Prof. Dr. José de Alencar Simoni (M)



21 de fevereiro de 1992.

TERMOQUÍMICA DE QUELATOS DE 2,2,6,6-
-TETRAMETIL-3,5-HEPTANODIONA COM
ELEMENTOS LANTANÍDICOS

LUIZ DE SOUSA SANTOS JÚNIOR

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas - 1992

DEDICO ESTE TRABALHO DE TESE

Ao meu pai, Luiz ("in memorian");

À minha mãe, Socorro Santos, pela minha formação, pelo amor, carinho, compreensão e incentivo que sempre me dedicou. Meu reconhecimento.

À minha esposa, Maria Rita Santos, aos meus filhos, Rodrigo Luiz, Larissa e Lissandra, pela confiança, carinho, amizade, incentivo e perseverança transmitidos. Isto tudo nos mantém unidos, para vencermos os desafios da vida. A vocês, o meu amor, a minha admiração, a minha vida.

Aos meus irmãos, Luiza, Lucídio, Lucimar e Lúcia, pela nossa amizade, compreensão e união.

Ao nosso Pai Criador, por tudo...

Ao Prof. Dr. Claudio Airolti,
pela orientação, amizade, confiança
e incentivo para a realização desta
tese,

Meus agradecimentos.

AGRADEÇO AINDA:

- À Universidade Federal do Piauí, pela liberação para a realização do curso.
- Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí, pela oportunidade concedida.
- Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pela minha aceitação no curso de Doutorado e pelas facilidades concedidas à realização deste trabalho.
- À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela ajuda financeira prestada mediante a concessão de bolsa de estudos pelo Programa Institucional de Capacitação de Docentes (PICD).
- À colega Maria Rita Santos, pelas discussões, sugestões e incentivos para a realização deste trabalho.
- Ao mano Lucídio e Moraes, pelo apoio durante a nossa convivência familiar em Campinas.
- Aos Profs. Drs. Aécio Pereira Chagas, José de A. Simoni e Pedro O. Dunstan Lozano, pelas sugestões, discussões e amizade.
- À Neusa Maria Couto, pela ajuda técnica e, especialmente, pela amizade.
- Às técnicas: Cássia, Célia, Elenice, Helena, Sônia, Manuela e Márcia, pela ajuda técnica.
- Aos colegas da Universidade Federal do Piauí: Arimatéia, Graça Citô, Hormezino, Moita, Graziela, Emérito e Cecília, pelo apoio

e amizade durante nossa permanência em Campinas.

- À Dona Otília, Sr. Gentil, Eurides, Graça, Aderson e Melo, pelo apoio e incentivo e aos meus queridos sobrinhos, pelo carinho.
- Ao José Teixeira e à Amparo, pela amizade sincera. Ao Alcides e Luzia, pela amizade e pela convivência em Campinas.
- Aos colegas Edésio, Evanise, Reinaldo, Edemir, Sirlei, Sílvia, Silvana, Elsa, Margarida, Lilian, Cida, Aluísio, Geraldo, Günther, Lauro, Bira, Edilson, Carlos Franco, Severino, Luiz Carlos, Vânia, Antonio Meneses, pela amizade e apoio sempre presentes.
- Ao colega e amigo Afonso Sena Gonçalves, pela sincera amizade que sempre demonstrou.
- À Francisca, pela dedicação para com os meus filhos, para que eu e Rita pudessemos trabalhar.
- À Sr.^a Sílvia, pela datilografia deste trabalho.
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta tese.

RESUMO

Título: Termoquímica de quelatos de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona com elementos lantanídicos.

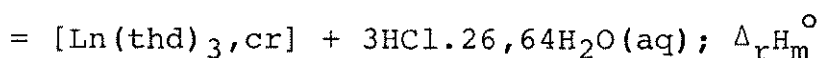
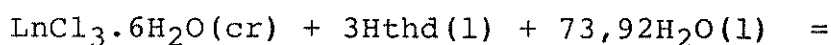
Autor: Luiz de Sousa Santos Júnior

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Endereço: Instituto de Química, UNICAMP

Caixa Postal 6154, 13.081 - Campinas, SP, Brasil.

Os quelatos $[\text{Ln}(\text{thd})_3, \text{cr}]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ e Yb ; $\text{thd} = 2,2,6,6\text{-tetrametil-3,5-heptanodionato}$) foram preparados, caracterizados e estudados termoquimicamente, através da calorimetria de reação-solução, usando $\text{HCl} \cdot 26,64 \text{ H}_2\text{O} (\text{aq})$ como solvente, baseando-se na seguinte reação:



Combinando os valores de $\Delta_r H_m^\circ$ [$4,70 \pm 1,52 (\text{La}^{3+})$ a $57,71 \pm 1,46 (\text{Yb}^{3+}) \text{ kJmol}^{-1}$] com as entalpias padrão molar de formação dos compostos da reação acima, foram calculadas as entalpias padrão molar de formação dos quelatos, $\Delta_f H_m^\circ(\text{quel}, \text{cr})$ em fase sólida.

As entalpias de sublimação destes quelatos foram calculadas através das determinações de capacidades caloríficas molares dos quelatos em fase sólida e líquida, entalpia padrão molar de fusão e vaporização com o uso de calorimetria exploratória diferen-

cial e estimativa de capacidades caloríficas molares em fase gasosa.

As entalpias médias de ligação lantanídeo-oxigênio, $\langle D \rangle$ (Ln-O), para os quelatos $[278,40 \pm 3,55 \text{ (La}^{3+}) \text{ a } 220,16 \pm 3,50 \text{ (Yb}^{3+}) \text{ kJmol}^{-1}]$ correlacionam linearmente com os valores obtidos para os respectivos óxidos metálicos cristalinos. Estes dados sugerem que o envolvimento do lantanídeo pelo oxigênio no quelato é semelhante à mesma ligação no óxido lantanídico.

Os valores de $\Delta_f H_m^\circ(\text{quel}, \text{cr})$ $[-2434,6 \pm 4,2 \text{ (La}^{3+}) \text{ a } -2343,7 \pm 4,2 \text{ (Yb}^{3+}) \text{ kJmol}^{-1}]$ e $\langle D \rangle$ (Ln-O) $[278,40 \pm 3,55 \text{ (La}^{3+}) \text{ a } 220,16 \pm 3,50 \text{ (Yb}^{3+}) \text{ kJmol}^{-1}]$ decrescem com o aumento do número atômico, mostrando claramente a contração lantanídica. Outras grandezas termoquímicas também sofrem mudanças de comportamento na vizinhança do gadolínio.

ABSTRACT

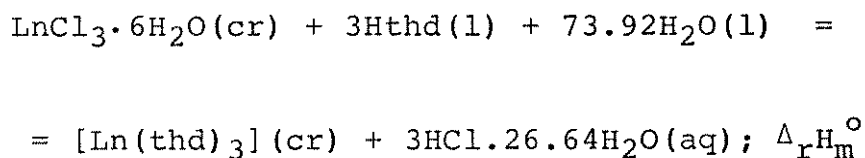
Title: Thermochemistry of chelates of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione with lanthanide elements.

Author: Luiz de Sousa Santos Júnior

Supervisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Address: Instituto de Química, UNICAMP
Caixa Postal 6154, 13.081 - Campinas, SP, Brasil.

The chelates $[\text{Ln}(\text{thd})_3, \text{cr}]$ [$\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ and Yb ; $\text{thd} = 2,2,6,6\text{-tetramethyl-3,5-heptanedionato}$] were prepared, characterized and thermochemically studied through reaction-solution calorimetry, by using $\text{HCl} \cdot 26.64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ as solvent, based on the following reaction:



By combining $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$ values $[4.70 \pm 1.52 (\text{La}^{3+}) \text{ to } 57.71 \pm 1.46 (\text{Yb}^{3+}) \text{ kJmol}^{-1}]$ with the standard molar enthalpies of formation of the components of the above reaction, the standard molar enthalpies of formation of chelates ($\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}, \text{quel}, \text{cr}$) in solid phase were calculated.

The enthalpies of sublimation of these chelates were obtained through the determination of the molar heat capacities of the chelates in the solid and liquid states, the standard molar enthalpy of fusion and vaporization obtained by the use of differential scan-

ning calorimetry, and the molar heat capacities in gaseous phase were estimated.

The mean enthalpies of lanthanide-oxygen, $\langle D \rangle (\text{Ln-O})$, for chelates $[278.40 \pm 3.55 (\text{La}^{3+}) \text{ to } 220.16 \pm 3.5 (\text{Yb}^{3+}) \text{ kJmol}^{-1}]$ correlate linearly with the respective values of the crystalline metallic oxides. These data suggest that the lanthanide-oxygen interactions are similar in chelates and metallic oxide.

The values of the enthalpies of formation of chelates, $\Delta_f H_m^{\circ}, \text{quel, cr} [-2434.6 \pm 4.2 (\text{La}^{3+}) \text{ to } -2343.7 \pm 4.2 (\text{Yb}^{3+}) \text{ kJmol}^{-1}]$ and $\langle D \rangle \text{Ln-O}$ values $[278.40 \pm 3.55 (\text{La}^{3+}) \text{ to } 220.16 \pm 3.5 (\text{Yb}^{3+}) \text{ kJmol}^{-1}]$ decrease with the increase of the atomic number, showing clearly the lanthanide contraction. Other thermochemical values also change behaviour neighbourhood the gadolinium.

SÍMBOLOS E ABREVIações

Hthd	= 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona.
thd	= 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato.
acac	= 2,4-pentanodiona.
β -dic	= β -dicetonas.
cr	= sólido cristalino.
l	= líquido.
g	= gasoso.
aq	= solução aquosa.
T	= temperatura padrão = 298,15 K.
$\Delta_f H_m^\circ$ (cr ou g)	= variação de entalpia padrão molar de formação num processo.
$\Delta_r H_m^\circ$	= variação de entalpia padrão molar de reação.
$\Delta_{cr}^l H_m^\circ = \Delta_{fus} H_m^\circ$	= variação de entalpia padrão molar de fusão.
$\Delta_l^g H_m^\circ = \Delta_{vap} H_m^\circ$	= variação de entalpia padrão molar de vaporização.
$\Delta_{cr}^g H_m^\circ$	= variação de entalpia padrão molar na transição de uma fase cristal para a fase gasosa (sublimação).
C_p°, m (cr, l ou g)	= capacidade calorífica padrão molar à pressão constante num processo.
$\Delta_{diss} H_m^\circ$	= variação de entalpia padrão molar de dissociação.
$\Delta_{dec} H_m^\circ$	= variação de entalpia padrão molar de decomposição.
$\langle D \rangle$ (Ln-O)	= entalpia padrão molar média de dissociação da ligação Ln-O.
quel	= quelato.
Ln	= lantanídeo.

M	= metal.
$Q_{obs.}$	= variação de entalpia observado.
$Q_{cab.}$	= variação de entalpia de calibração.
THAM	= tris (hidroximetil) aminometano.
$[Ln(thd)_3]$	= quelato lantanídico.
E	= coeficiente de calibração da cela à temperatu <u>ra</u> ra de interesse dado em mw/mv.
Hr	= velocidade de aquecimento em °C/min.
Δq_s	= escala do eixo do y em mv/cm.
Δy	= diferença entre o eixo do y da safira e a cur- va da janela vazia na temperatura de interesse em cm.

CONTEÚDO

	Página
RESUMO	<i>i</i>
ABSTRACT	<i>iii</i>
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	<i>v</i>
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	23
3. PARTE EXPERIMENTAL	24
3.1. Purificação dos Solventes e Reagentes.....	24
3.1.1. Ácido clorídrico (Merck).....	24
3.1.2. Álcool etílico (Merck).....	24
3.1.3. 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (Aldrich)	24
3.2. Preparação de Soluções-Padrão.....	25
3.2.1. Solução-padrão de EDTA.....	25
3.2.2. Solução-padrão de zinco.....	25
3.2.3. Água.....	25
3.3. Preparação de Outros Reagentes.....	25
3.3.1. Cloretos lantanídicos(III) com seis moléculas de água de cristalização.....	25
3.3.2. Preparação dos quelatos $[\text{Ln}(\text{thd})_3](\text{cr})$	27
3.4. Análises Elementares.....	28
3.4.1. Análise do lantanídeo no quelato.....	28
3.4.2. Análise de carbono e hidrogênio.....	28
3.4.3. Determinação dos intervalos de fusão.....	29

3.4.4. Espectrofotometria na região do infravermelho.....	29
3.5. Análise Termogravimétrica (TGA).....	29
3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	30
3.6.1. Calibração do dsc.....	30
3.6.2. Medidas da entalpia padrão molar de fusão e da entalpia padrão molar de vaporização dos quelatos lantanídicos(III).....	32
3.6.3. Medidas das capacidades caloríficas padrão dos quelatos em fase sólida e líquida.....	32
3.7. Calorimetria de Reação-Solução.....	34
3.7.1. Descrição do calorímetro.....	34
3.7.2. Calibração do calorímetro.....	38
3.7.3. Cálculo de ΔH na dissolução dos sólidos.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1. Aspectos Físicos dos Compostos.....	44
4.2. Análises Elementares.....	44
4.3. Intervalos de Fusão e Vaporização.....	45
4.4. Termogravimetria.....	48
4.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	48
4.6. Entalpia Padrão Molar dos Processos de Dissolução...	53
4.7. Entalpia Padrão Molar de Reação.....	59
4.8. Entalpia Padrão Molar de Formação em Fase Sólida....	61
4.9. Entalpia Padrão Molar de Sublimação dos Quelatos....	68
4.9.1. Entalpia padrão molar de fusão e vaporização dos quelatos.....	72
4.9.2. Capacidades caloríficas padrão dos quelatos em fase sólida e líquida.....	76

4.9.3. Capacidade calorífica padrão dos quelatos em fase gasosa.....	84
4.10. Entalpia Padrão Molar de Formação do Quelato em Fase Gasosa.....	91
4.11. Entalpia Padrão Molar Média de Dissociação da Ligação Lantanídeo-Oxigênio.....	93
5. CONCLUSÕES	102
REFERÊNCIAS	104
APÊNDICE A	113
APÊNDICE B	124
APÊNDICE C	150

1. INTRODUÇÃO

Os elementos lantanídeos, também conhecidos como elementos das terras raras, situam-se no grupo IIIB da tabela periódica, com números atômicos 57-71. Constituem uma família com propriedades físicas e químicas extremamente semelhantes. Relacionam-se muitas vezes aos outros elementos do grupo, principalmente com o ítrio, com o qual apresentam semelhanças bastante próximas [1].

Os seus íons apresentam, normalmente, número de oxidação +3 e configuração eletrônica do xenônio, e populando sucessivamente de um a catorze elétrons ao subnível 4f. Do ponto de vista estrutural são classificados como elementos de transição interna [1-2]. Pelo fato dos elétrons 4f estarem "distantes" em relação aos elétrons de valências, todos os elementos de terras raras apresentam propriedades químicas bastante semelhantes, principalmente em soluções aquosas e cristais hidratados [1].

Como estas diferenças de propriedades normalmente são pequenas, o comportamento destes elementos de terras raras são muito próximos, formando facilmente sólidos a partir de reações em solução e, conseqüentemente, podem ser isolados na forma de cristais mistos [1].

Em solventes não aquosos, o efeito de solvatação que ocorre não diminui as diferenças entre as propriedades dos elementos de terras raras, tornando-as apenas aparentes. São fortemente eletropositivos e apresentam em relação a outros íons, um raio iônico relativamente grande.

A população progressiva dos níveis 4f pelos elétrons nos íons de terras raras, tem como consequência uma diminuição no raio iônico com o aumento do número atômico ao longo da série. Esta re-

dução no raio é conhecida como contração lantanídica [1].

Todos os elementos lantanídicos são obtidos dos minerais com exceção do promécio, que é radioativo, obtido por separação de produtos de fissão nuclear [1,2].

Os lantanídeos em geral são encontrados na natureza de forma dispersa. Porém, a maior concentração aparece em formas minerais, em maior escala, conhecidas como areia monazita, bastnaizita e xenotima [1-3].

A monazita é o mineral de maior valor comercial. Entre os minerais é o que mais contém elementos das terras raras [2]. A mais importante fonte de areia monazita são as praias do Travancore, na Índia. No Brasil, estas areias se estendem desde as praias do Rio de Janeiro, até o litoral do Maranhão, sendo destacadas as praias do Espírito Santo. Este tipo de areia encontra-se em depósitos sedimentares e é originária da desagregação de rochas ígneas e metamórficas. Basicamente, encontra-se como areia escura devido à presença de vários minérios, como rutilo, ilmevita e zirconita. Estes elementos são também encontrados na natureza em duas outras fontes: tipo rocha e tipo minério [2-4].

Os elementos lantanídeos foram denominados, há muito tempo, "Terras Raras", devido à sua ocorrência em óxidos (terras, em nomenclatura bem antiga) misturados. Como sabemos não são elementos raros e as abundâncias são relativamente elevadas. O túlio, o mais raro de todos os elementos, é tão comum quanto o chumbo, o mercúrio e a prata, sendo utilizados amplamente desde os tempos mais remotos. Assim, a sua denominação de "raras" tem um sentido relativo. O que faz com que os lantanídeos sejam considerados "raros" é a dificuldade que eles têm de serem obtidos puros, pois devido às suas propriedades semelhantes, são de difícil separação [3]. O nome de "terras" eram dadas às substâncias

que possuíam propriedades bem definidas, quando submetidas ao aquecimento, não se fundiam e não se alteravam o seu aspecto exterior, quase não se dissolviam na água e não liberavam bolhas de gás ao combinar-se com os ácidos [4].

Para melhor observarmos as propriedades dos elementos lantanídeos ao longo da série, a Tabela 1 resume algumas das principais características dos átomos e íons destes elementos.

Quanto as propriedades destes elementos podemos enumerar as seguintes:

a) Observa-se uma irregularidade na população dos orbitais 4f nos átomos neutros, enquanto que para os cátions trivalentes, a perda leva à sucessão de 1 a 14 elétrons;

b) O tamanho dos íons lantanídeos diminui consideravelmente do lantânio ao lutécio. Esta diminuição é consequência da blindagem imperfeita de um elétron 4f para com seu vizinho, fazendo com que a carga nuclear efetiva aumente, levando à uma redução do tamanho dos íons com aumento do número atômico, constituindo a contração lantanídica. Assim, estes elétrons 4f são protegidos pelos elétrons mais externos 5s e 5p, de modo que contribuem muito pouco para a formação das ligações químicas.

c) O estado de oxidação mais comum nos compostos de lantanídeos tanto no estado sólido, bem como em soluções, em água, e em outros solventes é +3. Além disso, espécies contendo o estado de oxidação +4 como cério, são suficientemente estáveis, existindo tanto em compostos sólidos e em solução aquosa. O estado de oxidação +2 é limitado apenas aos elementos samário, európio e itérbio, em matrizes de cloreto de metais alcalinos terrosos no estado sólido, mas em solução apenas o európio pode ser estável [2].

Tabela 1. Algumas propriedades dos lantanídeos [5].

Z	Nome	Símbolo	Configuração Eletrônica	Valência	Raios M^{3+} (Å)	Cor
57	Lantânio	La	$[Xe] 5d^1 6s^2$	3	1,06	Incolor
58	Cério	Ce	$[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$	3,4	1,03	Incolor
59	Praseodímio	Pr	$[Xe] 4f^3 6s^2$	3,4	1,01	Verde
60	Neodímio	Nd	$[Xe] 4f^4 6s^2$	3	0,99	Lilás
61	Promécio	Pm	$[Xe] 4f^5 6s^2$	3	0,98	Rosa
62	Samário	Sm	$[Xe] 4f^6 6s^2$	2,3	0,96	Amarelo
63	Európio	Eu	$[Xe] 4f^7 6s^2$	2,3	0,95	Rosa-claro
64	Gadolínio	Gd	$[Xe] 4f^7 5d 6s^2$	3	0,94	Incolor
65	Térbio	Tb	$[Xe] 4f^9 6s^2$	3,4	0,92	Rosa-claro
66	Disprósio	Dy	$[Xe] 4f^{10} 6s^2$	3	0,91	Amarelo
67	Hólmio	Ho	$[Xe] 4f^{11} 6s^2$	3	0,89	Amarelo
68	Érbio	Er	$[Xe] 4f^{12} 6s^2$	3	0,88	Lilás
69	Túlio	Tm	$[Xe] 4f^{13} 6s^2$	3	0,87	Verde
70	Itérbio	Yb	$[Xe] 4f^{14} 6s^2$	2,3	0,86	Incolor
71	Lutécio	Lu	$[Xe] 4f^{14} 5d 6s^2$	3	0,85	Incolor

d) Quanto à solubilidade dos compostos de lantanídeos em água temos: cloretos, brometos, iodetos, nitratos, bromatos, percloratos e acetatos. Os insolúveis são: óxidos, hidróxidos, fluoretos, carbonatos, fosfatos, cromatos e oxalatos [2, 3, 6].

e) A interação dos íons lantanídeos é feita preferencialmente com "bases duras", uma vez que estes são ácidos de Lewis [7] e estão dentro da categoria de "ácidos duros", ou seja, estão inseridos na classe "a" de Ahrlund [8]. Assim, estes íons ligam-se às bases duras, principalmente as que contêm oxigênio e nitrogênio como átomos doadores, e fracamente às bases moles por exemplo, as que contêm o enxofre como átomo doador. Como ilustração, em meio aquoso os ligantes que contenham como átomo doador o nitrogênio, enxofre e halogênios (exceto o flúor), não são estáveis e dificilmente são sintetizados neste meio, pois a água compete com o ligante, podendo entrar antes na esfera de coordenação [2, 3].

Em geral, ligantes monodentados como água, fluoreto, cloreto, apresentam número de coordenação igual a nove. Enquanto ligantes bidentados podem formar quelatos, com números de coordenação variável, que abrange um intervalo mais comum de seis a oito [3]. Este tipo de quelato é bem ilustrado com as β -dicetonas, que formam compostos do tipo $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_n]$, sendo normalmente n igual a três, onde o anel do quelato é de seis membros.

Muito embora, os íons lantanídeos apresentam número de coordenação mais comum de seis a nove, entretanto, não quer dizer que não se tenha na série, número de coordenação menor do que seis. Porém, observa-se com grande regularidade a coordenação oito [2]. Como parece bastante razoável, a variação do número de coordenação depende do tamanho do cátion e da característi

ca do ligante.

Compostos com número de coordenação 3, 4 e 5 são muito importantes, pelo fato de que estes compostos com baixo número de coordenação podem fornecer informações a respeito da estabilidade e fornecer aplicações teóricas a respeito das ligações. Mas apresentam uma certa dificuldade na sua obtenção [2].

Número de coordenação bastante alto estando no intervalo de dez a doze pode acontecer principalmente quando os ligantes são pequenos como, por exemplo, com o ânion bidentado nitrato [2].

Assim, para um grupo de moléculas derivado da β -dicetona, com substituintes metilas, levando a 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona [9], forma com cada íon Ln^{3+} compostos com um número de coordenação seis, os quais são semelhantes aos cloretos de lantanídeos, onde cada íon Ln^{3+} é envolvido por seis íons cloretos.

As β -dicetonas formam quelatos com quase todos os elementos da tabela periódica. Uma das características mais importantes deste tipo de ligante é a presença do grupo β -carbonila, cujo próton do átomo de carbono intermediário permite a existência de equilíbrio tautomérico nas formas ceto e enol. São ácidos fracos, onde o próton do carbono intermediário pode ser facilmente perdido para formar o ânion enolato com uma distribuição de carga negativa π , sobre cinco átomos, compreendendo dois oxigênios e três carbonos não terminais, dando uma estrutura simétrica deslocalizada, como pode ser visto na Figura 1 [10, 11].

Na reação com um cátion, forma um quelato, como visto na Figura 1, onde o número de ligantes depende do metal e o tipo de β -dicetona depende dos radicais R_1 , R_2 e R_3 . Estudos cristalográficos [10] mostram que todos os ânions enolatos coordenados

ao metal apresentam a mesma simetria e cada complexo está ligado através de átomo de oxigênio formando um anel quelato. Assim, para vários complexos acetilacetonatos com estruturas octaédricas, as distâncias das seis ligações metal-oxigênio (M-O) são iguais dentro do erro experimental.

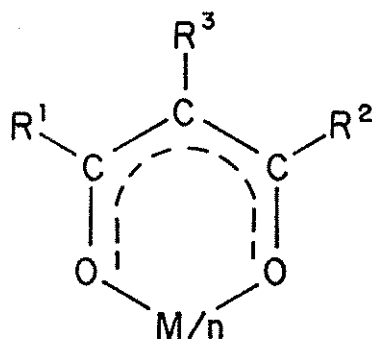
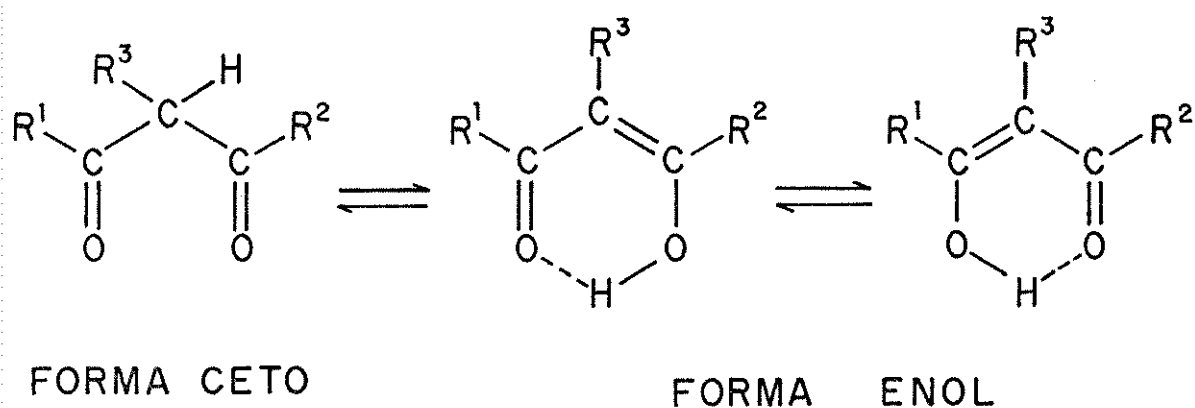


Figura 1. Tautomerismo das β -dicetonas e formação de complexos metálicos.

Desta forma, uma das características mais importantes dos compostos de lantanídeos, Ln, é o comprimento da ligação lantanídeo-ligante. Esta distância depende basicamente do tipo do ligante e do número de coordenação do átomo central [12].

Existem duas teorias para analisar as distâncias interatômicas. Historicamente, a primeira teoria foi um modelo associado com o conceito de raio iônico cristalográfico, desenvolvido por Shannon [12]. A outra teoria utiliza o conceito de "ligação de valência", onde foi desenvolvida por Brown e Zachariasen [12]. Assim, o comprimento de ligação de lantanídeo-oxigênio de toda a série, exceto Pm, foi calculado por Efremov [12].

Na complexação de metais com β -dicetonas, os complexos formados em solução são normalmente de esfera interna [10]. Quando isolados os compostos, estes mostram alta solubilidade em solventes orgânicos e apresentam certo grau de volatilidade. Esta propriedade é usada amplamente em separação de metais por cromatografia. Já a solubilidade em solventes é explorada na extração de complexos [13, 14]. Os fatores que norteiam o estudo da cromatografia gasosa são: volatilidade, a estabilidade de solvatação e estabilidade térmica. A volatilidade dos metais 1,3-dicetonatos são afetados pelos fatores:

a) Volatilidade dos complexos metal 1,3-dicetonatos - O emprego de compostos voláteis de β -dicetonatos na cromatografia gasosa é um fato bastante comprovado. A substituição do hidrogênio pelo flúor mostra que há um aumento no tempo de retenção [15]. Com a utilização de líquidos não polares como fase estacionária, estes complexos podem ser eluídos juntamente com a sua pressão de saturação de vapor.

O uso de quelatos metálicos voláteis em cromatografia

gasosa para separação de metais são usados principalmente os metais de terras raras, cuja separação por diferentes técnicas é dificultada [14].

A mais recente aplicação da volatilidade dos quelatos metálicos é como fonte de materiais no desenvolvimento de filmes finíssimos, para o processo de deposição química de vapor, CVD [13, 14].

Os metais de terras raras e alcalinos terrosos apresentam baixa volatilidade para serem usados na deposição destes filmes. Porém, os complexos de β -dicetonas destes elementos são voláteis, estáveis e podem ser aplicados em filmes supercondutores TC muito finos CVD [14].

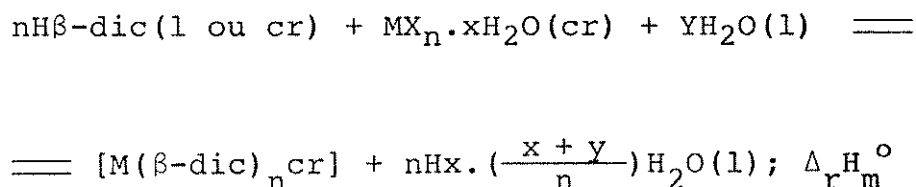
b) Contração lantanídica - Uma importante correlação entre a contração lantanídica e a volatilidade dos quelatos, usando como ligante Hthd. Foi mostrada através da cromatografia gasosa [15], que a eluição dos quelatos ao longo da série apresenta uma inversão da função com o raio iônico, ou seja, quanto menor o raio, menor o tempo de retenção.

Dentre as β -dicetonas, o ligante mais estudado é 2,4-pentadiona, acac, que como mencionamos anteriormente reagem facilmente com quase todos os elementos da tabela periódica.

Dados termodinâmicos de complexos 2,4-pentadionatos foram publicados pela primeira vez em 1953, dando ênfase à constante de estabilidade dos complexos em solução aquosa [10, 11]. Porém, o primeiro estudo termoquímico aparece em 1964 com a combustão de vários complexos da primeira série de transição [10, 11]. Este foi o primeiro trabalho do qual os dados foram usados para se determinar as entalpias de dissociação de ligações, considerando os parâmetros homolíticos e heterolíticos. Em 1966 surge a

primeira publicação onde foi usada a calorimetria de reação-solução, envolvendo o composto $[\text{Al}(\text{acac})_3]$, sendo obtida a entalpia padrão de formação em fase sólida [10, 11].

Normalmente as entalpias padrão de formação dos compostos metal- β -dicetonas, $[\text{M}(\beta\text{-dic})_n]$, são obtidas através da variação de entalpia que ocorre como consequência da reação abaixo [10]:



Em 1977, Cavell e Pilcher [10] determinaram através de calorimetria de combustão para o quelato $[\text{M}(\text{acac})_3]$, ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} e In^{3+}), as entalpias de combustão, obtendo, em seguida, as entalpias padrão de formação, cujos valores foram próximos aos encontrados por Irving e colaboradores [10], que usaram a calorimetria reação-solução. A partir daí, houve um incremento deste tipo de estudo a um razoável número de compostos.

A síntese, estrutura e caracterização destes complexos estão citados em revisão feita por Mehrotra [11]. Joshi e Pathak [15] descrevem amplamente sobre a termoquímica dos complexos β -dicetonas, onde incluem várias propriedades e técnicas, tais como: síntese, propriedades espectroscópicas, cromatografia, pressão de vapor, momento magnético, termogravimetria e dados de extração de solvente.

As técnicas térmicas têm sido exploradas para um razoável número de compostos metal- β -dicetonatos tais como: termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. Objetiva-se conseguir dados para se obter entalpias

de sublimação e, em alguns casos, dados de entalpias em solução [11, 13, 14].

A termogravimetria é uma técnica usada para determinar a estabilidade térmica dos complexos e possibilita a obtenção da estequiometria dos mesmos, desde que seja possível saber os derivados voláteis da decomposição. Uma outra finalidade dos dados de TG, bem como os de DTG, são utilizados para determinar a cinética de decomposição dos complexos [11].

As análises térmicas diferenciais são aplicadas para determinar o ponto de fusão dos complexos e a característica térmica do processo de decomposição, bem como são reveladas informações sobre a variação de temperatura. Paralelamente, as técnicas de análises térmicas são bastante empregadas na caracterização dos complexos metálicos.

Por outro lado, a calorimetria exploratória diferencial, dsc, é usada para determinação dos seguintes parâmetros termquímicos: entalpias de fusão, calor específico no estado sólido e líquido, entalpias de decomposição e, quando acoplado ao sistema de vácuo, permite determinações de entalpias de sublimação. Esta técnica pode ser aplicada para determinação de entalpias da ligação metal-ligante e entalpias de reorganização dos complexos [11, 16-18].

É importante salientar que, segundo Hill [16], o dsc é bastante usado para estimar a entalpia de sublimação, onde determina-se a dependência da temperatura com pressão de vapor de equilíbrio.

Przystal [11] determinou o ponto de fusão e as entalpias de fusão para alguns quelatos lantanídicos, usando como ligante a acac, obtendo o quelato do tipo $[(C_5H_7O_2)_3M]$ ($M = Tb^{+3}$,

Dy⁺³, Ho⁺³, Er⁺³ e Yb⁺³) através de dsc. Concluiu que os pontos de fusão dos quelatos anidros apresentavam uma diferença de 30°C mais baixo do que os complexos hidratados. Dados termogravimétricos experimentais mostraram que tanto em presença do ar como em umidade, os complexos anidros transformam-se em espécies hidróxi do tipo $M(C_5H_7O_2)_2OH$, irreversivelmente, mas apresentam estabilidade na ausência do ar [11].

As entalpias de fusão, vaporização e decomposição para $[Al(acac)_3]$ e também com os metais da primeira série de transição, utilizando o mesmo ligante foram determinados por dsc [11].

A potencialidade de associação de técnicas pode ser vista através de um estudo térmico por TG, DTA e espectro de massa em complexos de mistura de ligante do tipo ML_2L' ($M = Ni(II)$ e $Cu(II)$; $L = C_5H_7O_2^-$; $L' = 2$ -picolina-N-óxido ou 4-picolina-N-óxido e ML_2L_4'' ($L'' =$ piridina-N-óxido), mostraram decomposição endotérmica em duas etapas. Os dados de espectro de massa indicam a perda de ambos $C_5H_7O_2^-$ juntamente com as bases de Lewis. O complexo $NiL_2(pyNO)_4$ sofreu decomposição exotérmica oxidativa sem fundir-se ao ar. Os dados de TG e DTA indicam a sequência de estabilidade térmica destes complexos: $NiL_2(2\text{-picNO}) > CoL_2(pyNO)_4 > CoL_2(2\text{-picNO}) > CoL_2(4\text{-picNO}) > NiL_2(4\text{-picNO})$ [11].

Do mesmo modo, foi desenvolvido estudo térmico da mistura de complexos ML_2L_2' ($M = Mo$ e W) e ($L = NO$ e $L' = C_5H_7O_2^-$), através de TG e dsc. As curvas de dsc apresentaram dois picos para ambos complexos, donde o primeiro foi atribuído à fusão e o segundo, à decomposição. Os dados de TG permitiram propor um mecanismo de decomposição térmico para estes complexos, no qual termicamente é induzida uma competitividade de interações redox entre os ligantes nitrosilo e 2,4-pentandionato, produzindo nitrogênio e óxido nitroso, como os maiores produtos da decomposição

gasosa [11]. Estes dados contribuíram para o estudo da pirólise em cromatografia gasosa destes complexos.

Outro tipo de estudo realizado através de TG [11] foi a estabilidade térmica em atmosfera ambiente para uma série de metal 2,4-pentanodionatos do tipo $ML_3 \cdot nH_2O$ e $M'[ML_4]$ ($M = Sc(III)$, $Y(III)$ e $La(III)$) e ($M' = \text{íon metálico alcalino}$ e $L = 2,4\text{-pentanodiona}$, $1,1,1\text{-triflúor-}2,4\text{-pentanodiona}$ ou $1,1,1,5,5,5\text{-hexaflúor-}2,4\text{-pentanodiona}$). Assim, uma correlação quanto a estabilidade térmica para $ML_3 \cdot nH_2O$ no grupo decresce na ordem: $Sc(III) > Y(III) > La(III)$, e para os quelatos do tipo $M'[ML_4]$ à série, aumenta na ordem: $Sc(III) < La(III) < Y(III)$. Na série de complexos do tipo $M'[ML_4]$ o mecanismo de decomposição térmica proposto envolve a formação de complexos ligantes misto do tipo acetato e 2,4-pentanodionatos como intermediários. Em seguida, decompõem-se em complexos hidroxiacetato e como resíduo no estado sólido como $M'CO_3$ e $M_2O_2CO_3$. Desta forma, o grau de volatilidade destes complexos está relacionada em termos da força de ligação coordenada metal-ligante e as forças intermoleculares no estado sólido.

Um estudo detalhado envolvendo quelatos de lantanídeos e o ligante acac, através de dados de análises térmicas, obtidos em atmosfera ambiente e através de variação de temperatura, concluíram que a perda de água e do ligante ocorriam em etapas sequenciais, de tal modo que obtinham como resíduo final os trióxidos de lantanídeo, Ln_2O_3 [11]. Mecanismo de decomposição detalhado para estes complexos foram propostos, onde o intermediário polimérico lantanídeo-2,4-pentanodionatos eram formados no estado sólido, com a espécie $C_5H_6O_2$ participando como ligante ponte. Em seguida $C_5H_6O_2$ transforma-se em carbonato tipo ligante ponte e, juntamente com oxigênio ponte, chega-se à formação final de Ln_2O_3 .

Eisentraut e Sievers [19] foram os primeiros a demonstrarem o comportamento para uma série de Cr(III)-2,4-pentanodionatos através de dados de TG, quanto a influência do substituinte na volatilidade dos complexos. Os autores concluíram que complexos com ligantes fluorados apresentam mais volatilidade em relação às espécies não fluoradas. Substituições feitas na posição 3, os ligantes tendem a reduzir a estabilidade térmica e volatilidade dos complexos. Entretanto, para uma série de complexos Al(III)-2,4-pentanodionatos, também foram estudados por TG. Os autores acima concluíram que a volatilidade destes complexos aumenta com o aumento dos substituintes fluorados.

A volatilidade e estabilidade para uma série de Cu(II), Cr(III) e Co(III)-2,4-pentanodionatos do tipo: $M(R_1 \text{ COCHR}_2 \text{ COR}_3)$ e (R_1 , R_2 e R_3 = H, alquil, fluoralquil, nafitil, fenil, tienil, furil, halo e nitro) foram estudados por TG e dsc [11]. Observaram que para complexos contendo substituintes fluoraquil apresentaram maior volatilidade, do que os ligantes substituintes aromáticos. Assim, concluíram que a estabilidade térmica dos complexos dependem da natureza do metal e do ligante e complexos com o mesmo ligante, a ordem decresce: $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Co}$. Segundo os autores, os complexos mais estáveis $M = \text{Cr(III)}$, $R_1 = R_3 = \text{fenil}$, $R_2 = \text{H}$.

Utsunomiya [20] através de TG concluiu que para a série de complexos de terras raras de isobutirilpivalilmetano, a volatilidade destes complexos aumentam com a diminuição do raio do cátion, e grupos destes complexos podem ser separados por cromatografia gasosa.

Richardson e Sievers [21] pesquisaram uma série de lantanídeos-2,4-pentanodionatos fluorados, através de TG. Observaram que estes complexos apresentam uma alta estabilidade térmica e volatilidade, entretanto, a volatilidade diminui drasticamente

se o complexo estiver hidratado.

As propriedades térmicas dos complexos de neodímio, gadolínio e érbio-2,4-pentanodionatos, foram também estudadas por TG [11]. Os dados de TG para os ligantes dipivaloilmetano, isobutirilpivaloilmetano e trifluoracetilpivaloilmetano sublimam quantitativamente entre 150-270°C. Com os ligantes diisobutirilmetano, pivaloilpropionilmetano, trifluoracetilisobutirilmetano, e trifluoracetilisovalerilmetano, os complexos volatilizam parcialmente, enquanto que com os ligantes benzoiltrifluoracetona e furoiltrifluoracetona, decompõem-se quando aquecidos. Desta forma, os autores concluíram que para os complexos estudados, geralmente os complexos anidros sublimam quantitativamente, enquanto que os complexos hidratados decompõem-se. Assim, complexos contendo os ligantes isobutirilpivaloilmetano, dipivaloilmetano e trifluoracetilpivaloilmetano são os mais voláteis e podem ser separados quantitativamente por cromatografia gasosa.

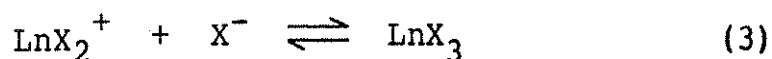
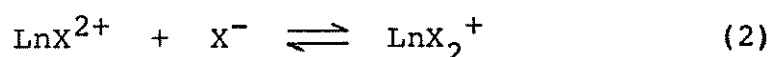
Conforme comentamos anteriormente, as β -dicetonas contendo substituintes fluorados e ramificados formam facilmente complexos voláteis com sais de elementos de terras raras. Pelo fato de possuírem estas propriedades, estes complexos são usados amplamente na separação de elementos de terras raras, através de sublimação fracionada e estes mesmos quelatos são também aplicados na microeletrônica [22]. Assim, um dos problemas mais estudados em propriedades físicas e químicas destes compostos são as volatilidades e estabilidades térmicas.

Neste sentido, a volatilidade e estabilidade térmica dos tais quelatos de lantanídeos, dependem basicamente dos seguintes fatores: composição de hidratação, características dos elementos de lantanídeos e substituintes orgânicos do ligante [22]. Desta forma, quando os complexos de lantanídeos mais leves da sé

rie (La-Nd), são aquecidos, aqueles hidratados não são completamente desidratados, formando o hidroxí complexo instável termicamente. Porém, para as terras raras mais pesadas, (Er-Yb) é observada a completa desidratação, com a conseqüente formação de quelatos voláteis anidros. A volatilidade é também aumentada com a introdução no anel quelato de substituinte estérico e fluorado.

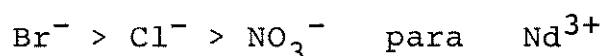
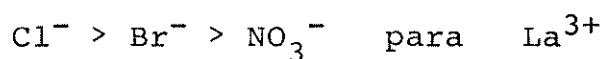
Os autores concluíram que os complexos octacoordenados de coordenação-saturada (quelatos tetrakis, LnL_4^-), tem comportamentos semelhantes, mas apresentam uma estabilidade térmica e volatilidade maior do que os tris quelatos. Assim, dentro da série destes compostos, os autores observaram as mesmas dependências normais dos substituintes orgânicos para os ligantes (trifluoroacetilacetona (TFA), pivaloiltrifluoroacetona (PTA) e dimetilheptafluoroacetona (FOD)): $\text{Na}[\text{Ln}(\text{TFA})_4] < \text{Na}[\text{Ln}(\text{PTA})_4] < \text{Na}[\text{Ln}(\text{FOD})]$.

Devemos destacar também a formação de complexos de lanthanídeos em solução. O sistema explorado foi a formação de complexos em N,N-dimetilacetamida (dma). Neste solvente acontece a dissolução do composto $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{dma}$ [23], cuja solução possibilita a formação de complexo do cátion Ln^{3+} com o ânion adicionado ao meio. Esta complexação é facilitada pelo fato dos compostos serem altamente solúveis no solvente dma e o ânion perclorato ter baixo poder de coordenação. Os cátions foram titulados com ânions (Cl^- , Br^- e NO_3^-), os quais são também dissolvidos no mesmo solvente. Estas espécies neutras e catiônicas foram estudadas quantitativamente em titulações espectrofotométrica e condutométrica, mostrada pelas seguintes expressões no equilíbrio [24, 25].



Titulações calorimétricas envolvendo toda a série lantanídica com cloreto evidenciaram a formação de espécies catiônicas [26]. Assim, através dos equilíbrios das equações 1 e 2 mostradas anteriormente, as constantes de equilíbrio K_1 e K_2 e suas correspondentes entalpias padrão foram calculadas. Estes dados apresentaram a quebra do gadolínio [26], onde observaram uma variação de entalpia endotérmica e as constantes de equilíbrio apresentaram um comportamento que decresce do lantânio ao gadolínio, para em seguida, aumentar até o lutécio. Uma função $P(M)$, que está relacionada à configuração eletrônica dos cátions, correlacionam com os valores de ΔH e K para a série de lantanídeos. Assim, a quebra do gadolínio neste sistema é melhor interpretada através destes valores [27].

As espécies catiônicas dos cloretos, brometos e nitratos de lantânio e neodímio em estequiometria 1:1 apresentaram uma diferente estabilidade na ordem:



Conforme o grau de solvatação [28], e os valores de outros cálculos termoquímicos [29], Prul [30] propôs um modelo de par iônico de contato de esfera interna. Estes resultados foram corroborados pelo estudo de espectro eletrônico através das bandas hipersensitivas [31] e também por difração de raio X em solução [32]. Assim, os ânions em solução complexam os lantanídeos para formar basicamente espécies de esfera interna.

Outro sistema estudado para titulação calorimétrica foi a série SbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ e I) em solvente 1,2-dicloroetano, que é considerado um solvente pouco solvatante [33]. Através da adi-

ção incremental de alíquotas, os ligantes N-N, dimetilformamida (dmf), N,N-dimetilacetamida (dma) e tetrametilurêia (tmu) foram adicionados ao SbX_3 , onde os valores de K e ΔH no equilíbrio para o mono e biadutos foram determinados. Para estas reações de Lewis, a natureza ácida dos haletos são demonstradas através da formação de complexos com o conseqüente aumento do número de coordenação do metal, pela formação da ligação sigma metal-ligante [33].

Os valores de $\Delta_1 H_m^0$ são exotérmicos e expressam a acidez dos adutos. Para os adutos de tmu, $\text{SbX}_3 \cdot \text{tmu}$, a relação ácida encontrada foi: $\text{SbCl}_3 > \text{SbBr}_3 > \text{SbI}_3$ ($-58,7 \pm 0,1$; $-42,8 \pm 0,2$ e $-33,5 \pm 0,2 \text{ kJmol}^{-1}$, respectivamente). Enquanto que a relação de basicidade foi $\text{tmu} > \text{dma} > \text{dmf}$, quando considerados os adutos de SbCl_3 : $-58,7 \pm 0,1$; $-36,4 \pm 0,1$ e $-26,8 \pm 0,1 \text{ kJmol}^{-1}$, respectivamente. Esta seqüência também correlaciona-se com o número doador destas bases [34].

Um outro tipo de agente quelante bastante mencionado pela química de coordenação, citado anteriormente, utilizado na determinação da entalpia de ligação metal-enxofre são os dialquil ditiocarbamatos.

Os ditiocarbamatos têm uma estrutura em que os centros básicos apresentam uma forte tendência a coordenarem com os metais pelo enxofre. O interesse pela química de coordenação destes compostos tem aumentado nos últimos anos [35-37], como também a sua aplicação em diversas outras áreas, tais como: produtos farmacêuticos, amostras biológicas, na determinação de traços de metal nos alimentos e no envolvimento com propriedades técnicas analíticas [38].

A termoquímica e as características destes quelatos têm sido extensivamente estudadas nos últimos dez anos.

A revisão feita por Hill e Magee [39] sobre a termoquímica de complexos metálicos de dietilditioicarbamatos e compostos correlacionados, destacam os estudos de fusão, volatilidade, mecanismo de decomposição térmica e termoquímica em solução. Os pesquisadores observaram que a maioria dos dados termoquímicos referem somente a elementos da primeira série dos metais de transição e esta dificuldade estabelece, pela tendência dentro da tabela periódica, onde muitas propriedades térmicas não correlacionam com a estrutura dos complexos. Assim, foi sugerido que com o aumento de mais dados termoquímicos, poderiam ser feitas correlações com as propriedades estruturais destes compostos. Daí o interesse em estudar os elementos do grupo do nitrogênio. Dentro deste enfoque, os valores determinados para as entalpias padrão molar média de dissociação homolítica da ligação metal-enxofre, $\langle D \rangle (M-S)$, e entalpias padrão molar média de dissociação heterolítica da ligação metal-enxofre, $\langle D' \rangle (M-S)$, diminui do fósforo ao bismuto, para os quelatos dietilditioicarbamatos [40, 41]. Entretanto, a correlação das entalpias média da ligação metal-enxofre com as distâncias média da ligação metal-enxofre, para os quelatos divalentes dietilditioicarbamatos de níquel, cobre e zinco apresentam variações contrárias [42, 43] aos valores obtidos para as entalpias padrão molar média de dissociação homolítica e heterolítica da ligação metal-enxofre para os quelatos dietilditioicarbamatos do fósforo ao bismuto [44]. Ou seja, enquanto os valores encontrados para distância da ligação metal-enxofre aumenta do níquel para zinco [42], os valores das entalpias padrão média de dissociação homolítica e heterolítica da ligação metal-enxofre diminuem ao longo do grupo, apresentando um valor mais acentuado para o fósforo [44], cuja justificativa, seja atribuída a uma melhor sobreposição dos orbitais d para formar as liga-

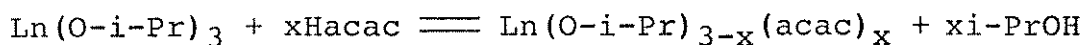
ções π , as quais diminuem com o aumento de dureza no grupo.

Neste sentido, o estudo das propriedades termoquímicas para compostos nas fases sólido e gasoso têm despertado bastante interesse nas duas últimas décadas. Um dos objetivos é determinar as entalpias de ligação metal-ligante, cujas informações são importantes para o conhecimento dos fenômenos biológicos e processos catalíticos, envolvidos na quebra e formações de novas ligações entre o metal e os átomos doadores do ligante [45]. Também os dados da entalpia de ligação metal-ligante torna importante nas elucidações de estrutura dos complexos e permite o conhecimento do efeito de campo cristalino [10]. Assim, dados termoquímicos dos compostos β -dicetonas e β -dicetonatos metálicos tais como: entalpias padrão molar de formação nos estados cristalinos e gasosos, entalpias de decomposição em fase gasosa e entalpias padrão molar média de dissociação da ligação metal-oxigênio $\langle D \rangle (M-O)$, para alguns complexos de β -dicetonas com alguns metais, são calculados, e os resultados são discutidos em termos da estrutura e ligação [10, 46].

Uma das conclusões com os valores $\langle D \rangle (M-O)$ para um certo metal com várias β -dicetonas, é que a entalpia padrão molar média de dissociação da ligação metal-oxigênio não é afetada pela estrutura do ligante e como o metal está completamente envolvido pelos átomos de oxigênio dos ligantes, o mesmo pode ser totalmente oxidado, de tal maneira, a um estado de oxidação semelhante ao correspondente óxido-metálico. A correlação entre $\langle D \rangle (M-O, \text{complexo}, g)$ e $\langle D \rangle (M-O, \text{óxido}, cr)$ para $M(\beta\text{-dic})_n$ ($n = 2$ e 3) apresentam uma linearização [10]. Para os metais do grupo alcalinos terrosos, não apresentaram uma correlação linear, onde os autores justificaram devido ao fato das suas estruturas serem altamente ionizadas ou devido aos cálculos de $\Delta_f H_m^\circ (M-O, g)$.

Mortimer [10, 11] tece amplos comentários a respeito das características da ligação e a conseqüente entalpia de ligação oxigênio-platina e oxigênio-paládio, quando participa da ligação a 2,4-pentanodiona. Assim, a termoquímica dos complexos metal 2,4-pentanodionato tem aumentado consideravelmente nos últimos trinta anos. De tal forma que os dados disponíveis na literatura para complexos metal 2,4-pentadionato são mais estudados do que qualquer outro grupo de complexos contendo as ligações metal-oxigênio [11].

Em recente revisão, tratando de reações com reagentes próticos sobre alcóxidos [47], é chamada a atenção da importância da determinação da entalpia padrão média de ligação metal-oxigênio. Desta forma, acreditamos que o melhor método para a obtenção de quelatos anidros seja através dos respectivos alcóxidos com as β -dicetonas, como mostra a reação [47]:



Dados de entalpia padrão de dissociação da ligação, $D(\text{Sm-OR})$, para ($R = t\text{-Bu}, \text{CH-}t\text{-Bu}_2$) foram determinados [48] e os valores oscilaram em torno de 843 kJmol^{-1} para os alcóxidos de organosamário. Acredita-se, porém, que os valores da entalpia padrão média de dissociação $D(\text{M-OR})$ sofra bastante influência da presença da molécula ligante do quelato metálico [47], entretanto, este campo de pesquisa encontra-se totalmente aberto e os autores desta recente revisão chama a atenção pela falta de dados termoquímicos os quais, segundo eles, viria enriquecer a química dos lantanídeos e, em particular, a dos alcóxidos.

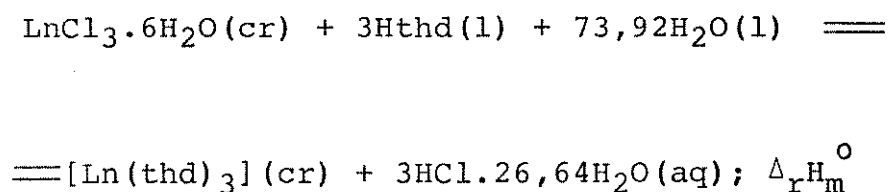
Nesta revisão bibliográfica, nenhuma referência é feita a respeito da determinação da entalpia de ligação lantanídeo-

-oxigênio, em quaisquer tipos de ligantes com esta classe de molécula, daí o interesse deste trabalho em determiná-las neste tipo de quelatos, envolvendo a 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona Hthd, com os elementos lantanídicos.

Inicialmente, tentamos estudar as entalpias de ligação metal-oxigênio com lantanídeos, utilizando o ligante mais simples e mais investigado das β -dicetonas que é a acetilacetona (acac) [49-54]. Uma das dificuldades encontradas foi a obtenção dos quelatos em forma anidra. Muitas tentativas foram feitas no intuito de conseguirmos, porém, sem sucesso. Isto deve-se ao fato de que o metal pode reagir com a água devido à sua facilidade de apresentar número de coordenação variável. Outros fatos merecem menções a respeito do comportamento destes compostos. Por exemplo, a difícil condição de manuseio dos compostos sintetizados. Obteve-se o composto anidro de neodímio com acac, porém, o mesmo reage muito facilmente com a umidade, mesmo em condições de atmosfera inerte. Destaca-se ainda, sobre a impossibilidade de sublimação destes compostos, cuja decomposição foi notada, mesmo ao aquecimento no vácuo à baixa temperatura, onde os quelatos hidratados polimerizam no estado sólido. Porém, na tentativa de desidratação dos quelatos houve formação de composto hidroxilado $\text{Ln}[(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]$ [13, 55].

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é a determinação de entalpias padrão molar média de dissociação da ligação lantanídeo-oxigênio, $\langle D \rangle (\text{Ln-O})$, nos quelatos envolvendo a 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (Hthd) com os elementos lantanídicos. Para tal, foi estudada através da calorimetria de reação-solução a reação:



A partir dos valores de $\Delta_r H_m^\circ$ pode-se calcular as entalpias padrão molar de formação dos quelatos nos estados sólido. Combinando estes dados com as entalpias padrão molar de sublimação, determina-se a entalpia padrão molar média de ligação lantanídeo-oxigênio, $\langle D \rangle (\text{Ln-O})$.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os métodos de purificação dos solventes e reagentes, preparação de soluções, bem como as preparações dos sais e quelatos lantanídicos, além da descrição da aparelhagem e dos métodos empregados para as determinações dos dados termoquímicos.

3.1. Purificação dos Solventes e Reagentes

3.1.1. Ácido Clorídrico (Merck)

Uma solução de ácido clorídrico $2,00 \text{ mol dm}^{-3}$ que corresponde à composição $\text{HCl} \cdot 26,64 \text{ H}_2\text{O}$ [56] foi preparada e titulada com hidróxido de sódio padronizado [57]. Esta solução foi usada como solvente calorimétrico.

3.1.2. Álcool Etílico (Merck)

O etanol foi seco através de um tratamento com óxido de cálcio previamente calcinado a 1173 K por 2h. O álcool permaneceu com o óxido durante 20h, findo os quais, foi destilado a 351 K. Em seguida, cada litro de etanol sofreu a adição de 5,0 g de magnésio e 0,5 g de iodo. Após o refluxo, coletou-se a fração intermediária da destilação [58].

3.1.3. 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (Aldrich)

A β -dicetona P.A., Hdpm, foi destilada à pressão reduzida e mantida em frasco escuro.

3.2. Preparação de Soluções-Padrão

3.2.1. Solução-padrão de EDTA

A solução-padrão de EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ foi preparada a partir do sal etilenodiaminotetracetato dissódico, seco em estufa a 353 K por 2h [58, 59]. As soluções foram preparadas com água bidestilada e estocadas em frasco de polietileno.

3.2.2. Solução-padrão de zinco

A solução de zinco $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ foi preparada a partir do óxido de zinco calcinado a 873 K por uma hora. Do óxido de zinco calcinado foi pesado 81,55 mg dissolvido em $2,50 \text{ cm}^3$ de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol dm}^{-3}$. O ácido foi evaporado em banho maria e o sólido redissolvido em pequenas porções de água bidestilada e novamente evaporado. Finalmente, foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 500 cm^3 e completado o volume com água bidestilada [57, 58].

3.2.3. Água

A água bidestilada foi utilizada na preparação de soluções e em medidas calorimétricas.

3.3. Preparação de Outros Reagentes

3.3.1. Cloretos lantanídicos(III) com seis moléculas de água de cristalização

Estes sais foram preparados através da reação dos res-

pectivos óxidos lantanídicos (Sigma) de pureza 99,9%, com ácido clorídrico $6,0 \text{ moldm}^{-3}$ em cápsula de porcelana. Com exceção dos óxidos de praseodímio e térbio, que apresentam estado de oxidação +4, onde é necessária a redução com água oxigenada, para a posterior reação com ácido, todos os demais óxidos reagem facilmente com ácido para dar os cátions +3 em solução. Ao término da reação, o excesso de ácido foi evaporado em banho maria com constante agitação manual, até que se formasse o sólido. Este foi triturado e colocado em atmosfera de ácido sulfúrico concentrado contido no dessecador, durante 72h. Nesta operação o sal adquire composição constante de seis moléculas de água. O teor de lantanídeo foi determinado através da titulação complexométrica com EDTA [60]. Este método possui as vantagens de ser rápido e oferecer grande precisão. Neste tipo de análise, cerca de 10 mg de cloreto de lantanídeo hidratado é dissolvido em água bi destilada. Adicionam-se $5,0 \text{ cm}^3$ da solução tampão pH = 5,8 (ácido acético/acetato de sódico) e cinco gotas do indicador xilenol orange. A amostra foi titulada com EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$, sendo que, para melhor visualização do ponto final de viragem, uma gota de piridina é adicionada próximo à mesma. Pelo menos três análises foram feitas para cada teor metálico. Todas as operações envolvendo estes sais foram feitas em câmara seca, contendo pentóxido de fósforo e sob fluxo de nitrogênio seco, para evitar possíveis interferências da umidade na composição dos sais. Os compostos foram guardados num frasco fechado sob atmosfera de nitrogênio seco e colocado em dessecador.

3.3.2. Preparação dos quelatos $[\text{Ln}(\text{thd})_3](\text{cr})$

Os métodos empregados na preparação dos quelatos são aqueles já descritos na literatura [61, 62]. Porém, como se tratam de compostos de extrema importância nesta tese, as preparações serão descritas com detalhes.

a) Obtenção do nitrato de lantanídeo hidratado

O nitrato de lantanídeo hidratado foi obtido reagindo-se 2,0g do óxido de lantanídeo com ácido nítrico $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. A reação foi feita em cápsula de porcelana mantida em banho maria, com agitação manual constante até a formação do sólido, o qual foi triturado e usado em seguida.

b) Obtenção do β -dicetonato sódico

Uma solução de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona, representada neste trabalho como $\text{H}(\text{thd})$, em 15 cm^3 de etanol a 95% foi mantida sob agitação magnética, em um balão de fundo redondo. A esta mistura foi adicionada uma solução equimolar de hidróxido de sódio preparada em 25 cm^3 de etanol a 50% em água. O balão foi rapidamente fechado, apresentando uma cor amarelada de imediato à adição da base.

c) Obtenção do quelato

Aproximadamente 2,0 g do nitrato lantanídico hidratado, obtido na etapa "a", foi dissolvido em 25 cm^3 de etanol a 50% em água, e adicionado à solução do sal sódico de β -dicetona obtido na etapa "b". A mistura foi mantida em balão fechado sob agitação por

um período de 2h. O volume da mistura no balão de reação foi reduzido à metade, em linha de vácuo, havendo a formação do precipitado do quelato de lantanídeo. Para aumentar a formação do mesmo foi adicionado ao balão, 150 cm³ de água bidestilada. O sólido foi então filtrado sob sucção em funil de placa porosa e seco em linha de vácuo a 368 K por 1h. O sólido foi purificado pelo processo de sublimação à pressão reduzida, obtendo-se um rendimento de 92%.

3.4. Análises Elementares

3.4.1. Análise do lantanídeo no quelato

Como os quelatos não são solúveis em água, o teor de lantanídeo foi determinado segundo o método descrita na literatura [63]. Cerca de 0,1 g do quelato de lantanídeo foi colocado em um erlenmayer de 100 cm³ e 5,0 cm³ de ácido clorídrico 6,0 mol dm⁻³ foi adicionado para quebra das ligações do quelato. A solução foi evaporada até a secura em banho maria e o resíduo foi dissolvido em 5,0 cm³ de água bidestilada. Em seguida, 5,0 cm³ de tampão amônia/íon amônio, pH = 8,9 foi adicionado para que o lantanídeo precipitasse na forma de hidróxido. A solução-padrão de EDTA foi adicionada até dissolver o precipitado. O excesso de EDTA foi titulado por retorno com solução padrão de zinco 1,0 x 10⁻² mol dm⁻³, tendo como indicador quatro gotas de solução de eriocromo T.

3.4.2. Análise de carbono e hidrogênio

As análises de carbono e hidrogênio de todos os quelatos de lantanídeos foram realizadas no sistema de microanálise da Perkin-Elmer 2400 CHN do Instituto.

3.4.3. Determinação dos intervalos de fusão

Os intervalos de fusão foram determinados em tubos capilares no aparelho Unimelt Capillary Point. Os tubos capilares foram preparados em atmosfera inerte de nitrogênio e selados com parafilme. E confirmados com as curvas de fusão tiradas por dsc.

3.4.4. Espectrofotometria na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos foram obtidos utilizando os aparelhos Perkin Elmer 1430 e 1600 série FTIR. Os espectros foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} , através da técnica de emulsão em Nujol, usando-se janelas de brometo de potássio. A preparação das emulsões foram feitas em câmara seca e transportada sempre em dessecador.

3.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

O instrumento utilizado para as análises foi uma termobalança Du Pont 951 [64] interfaciado ao computador Du Pont 9900. A termobalança é um instrumento que permite a pesagem contínua da amostra em função da temperatura. A amostra pode ser aquecida, resfriada ou mantida isotermicamente a uma temperatura escolhida. Neste caso, a velocidade de aquecimento foi $1,67\text{ KS}^{-1}$, usando como arraste um fluxo de nitrogênio de $1,67\text{ cm}^3/\text{s}$.

Cerca de $5,0 \times 10^{-3}\text{ g}$ é colocada em um cadinho de platina ou alumina, posicionado no extremo do suporte da balança, o qual é de quartzo. A temperatura da amostra é medida por um termopar de cromel-alumel com a junção próximo da mesma.

3. 6. Calorimetria Exploratória Diferencial (dsc)

O sistema usado para obter as curvas de calorimetria exploratória diferencial dsc foi o aparelho Du Pont 910 [65] interfaciado ao computador Du Pont 9900, o qual monitora o fluxo de calor através da amostra a ser analisada. A célula deste aparelho (Figura 2) consiste basicamente em um disco de constantan dotado de duas plataformas em relevo. Numa delas é colocada a amostra contida na panela de alumínio e na outra idêntica panela vazia serve como referência.

O disco é envolvido por um forno com paredes de prata, para assegurar alta condutividade térmica, capaz de aquecer o sistema até 873 K e que utiliza um termopar de controle de Platina II.

A célula é coberta por uma tampa de vidro tipo sino de borossilicato, sob a qual pode-se efetuar purga de diferentes tipos de gases, H_2 , N_2 , O_2 , ar, a fim de criar-se uma atmosfera conveniente. O gás usado para purga foi o N_2 , sendo pré-aquecido por contato com o bloco do forno, onde então é penetrado no interior da célula.

A diferença de temperatura entre a amostra e referência é medida por dois termopares de cromel alumel ligados em configuração diferencial.

3.6.1. Calibração do dsc

O sistema dsc foi calibrado empregando o pico correspondente à fusão do índio metálico com pureza 99,99%. O material foi colocado em panelas de alumínio, tendo como referência uma panela vazia idêntica. A taxa de aquecimento foi de $0,17\text{ Ks}^{-1}$ mantido sem

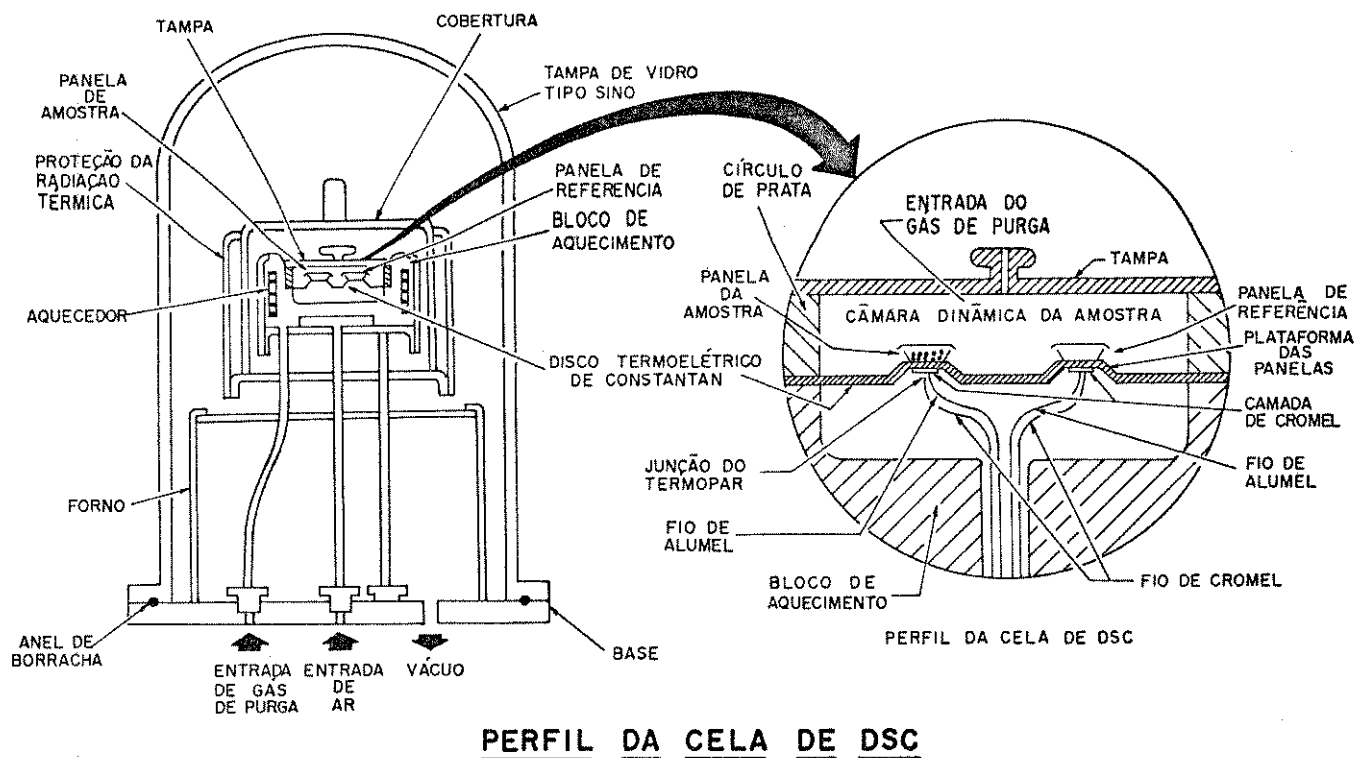


Figura 2. Esquema da célula dsc modelo 910 da Du Pont, conforme o manual de operações 101205 C.

pre fluxo de nitrogênio a $0,83 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. A curva obtida está na Figura 3. Este procedimento foi repetido antes de cada determinação, já que o calor de fusão do índio é bem conhecida na literatura e tem o valor $28,4 \text{ Jg}^{-1}$ [65].

3.6.2. Medidas da entalpia padrão molar de fusão e da entalpia padrão molar de vaporização dos quelatos lantanídicos (III)

A obtenção destes dados energéticos foram feitas de três a quatro medidas com diferentes massas, sendo as condições de operação do aparelho ajustadas no sentido de que os picos correspondentes às transições tivessem áreas compatíveis, pois os valores dos parâmetros medidos são proporcionais às áreas dos picos obtidos durante uma transformação energética.

3.6.3. Medidas das capacidades caloríficas padrão molares dos quelatos em fase sólida e líquida

Em nosso estudo, as medidas das capacidades caloríficas padrão em fase sólida e líquida dos quelatos lantanídicos foram feitas segundo o método proposto por O'Neill [66]. A precisão deste método é 0,3% ou menos, comparados com a precisão de dados de calorimetria adiabática [18, 66].

Este método consiste basicamente em colocar duas painelas de alumínio vazias, sendo uma de referência, nas duas plataformas em relevo, localizado no disco do forno. Ajustando em seguida as condições de operação, programando o intervalo de temperatura adequado para efetuar as medidas. O aquecimento é acionado para obter os deslocamento térmicos correspondentes à panela vazia, no intervalo de temperatura para a fase sólida e líquida da

Sample: INDIO METALICO
Size: 3.4700 mg
Method: dsc-10C/min.
Comment: fluxo de N2

DSC

File: A: INDIO00.01
Operator: Cassia
Run Date: 17-Apr-91 09:28

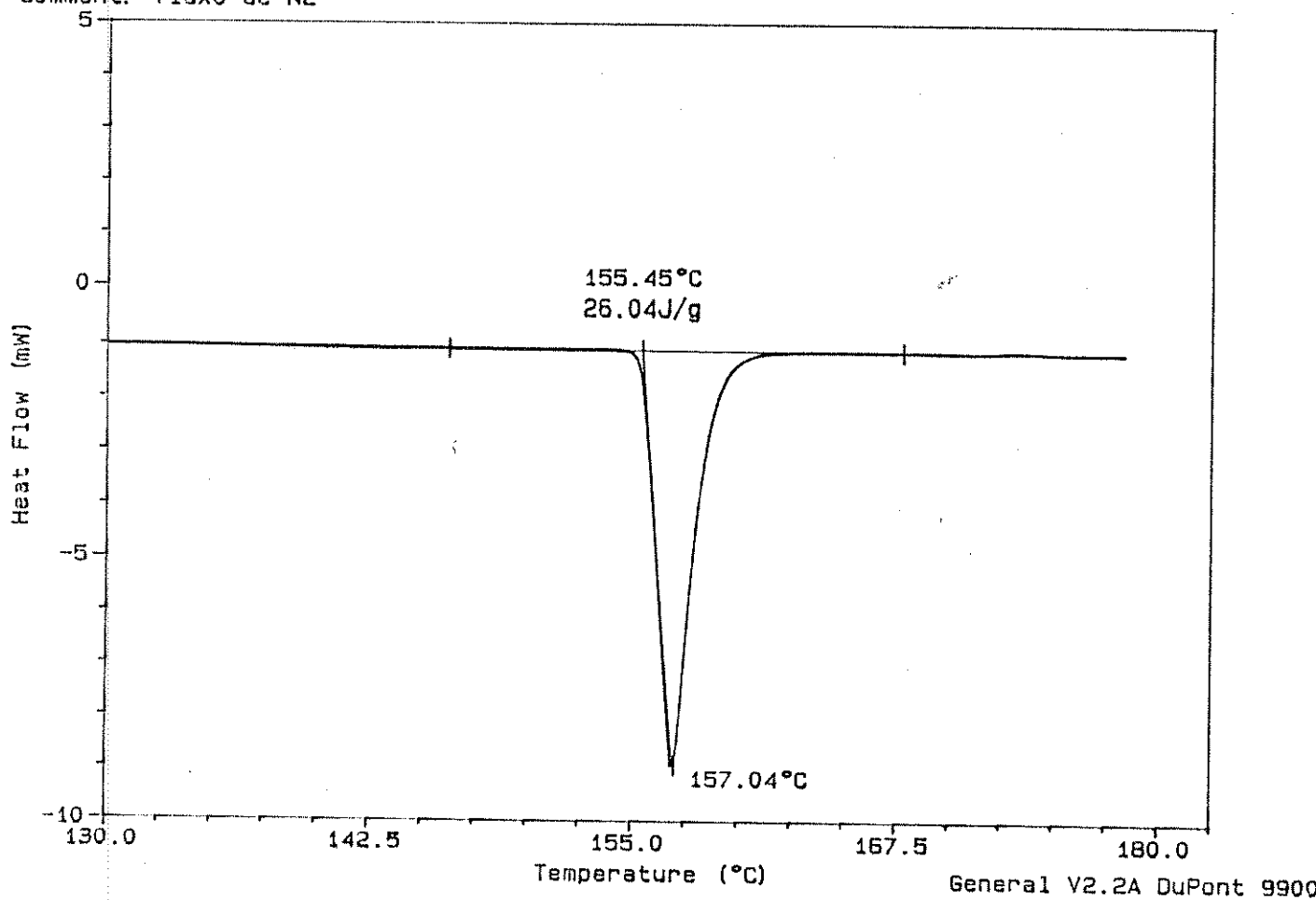


Figura 3. Curva dsc do padrão de índio metálico.

amostra. Após o resfriamento do forno à temperatura ambiente, foi colocada em um dos recipientes, uma amostra de safira de 30,70 mg, usado como padrão e repetindo a mesma operação nas condições anteriores, para obter os deslocamentos térmicos correspondentes à safira. Em seguida, deixando o forno esfriar novamente à temperatura ambiente, retirando a safira e colocando-se cerca de 2,0 a 5,0 mg da amostra. O mesmo procedimento foi repetido e nas mesmas condições para o quelato, contendo um pequeno orifício na parte superior da panela, nas temperaturas estabelecidas para a fase sólida e líquida. Assim, com os deslocamentos térmicos obtidos para as determinações em branco, para a safira e para os quelatos, calcula-se as capacidades caloríficas dos quelatos em fase sólida e líquida, uma vez que o calor específico da safira é tabelado [65].

As faixas de temperaturas estabelecidas antes e logo após a fusão e antes da vaporização nas determinações das capacidades caloríficas, tanto em fase sólida como líquida, são obtidas através das curvas de dsc até 873 K.

3.7. Calorimetria de Reação-Solução

A calorimetria de reação-solução abrange uma grande área de investigação experimental em que se determinam variações de entalpia de uma reação química ou de um processo de dissolução de sólidos ou líquidos. Por esta razão são conhecidos uma variedade de calorímetros [67 - 69].

3.7.1. Descrição do calorímetro

O calorímetro de reação-solução utilizado neste trabalho foi um sistema calorimétrico de precisão isoperibólico LKB

8700-1. Os detalhes do processo operacional, a precisão do aparelho e o método de cálculo tendo já sido descrito [70]. Porém, dada a importância desta técnica no nosso trabalho, passamos a descrevê-la. Um diagrama de bloco é mostrado na Figura 4.

O calorímetro contém um vaso de vidro com capacidade de 100 cm^3 , 1, contendo um termistor, 2, e uma resistência de aquecimento de 50 ohms, 3, que é conectada ao topo do recipiente do calorímetro, 4, feito de bronze cromado, mostrado na Figura 5. Dentro do vaso calorimétrico há um agitador de ouro, 5, em cujas hélices, 6, pode ser encaixada a ampola de vidro, que contém a substância a ser dissolvida. A reação é iniciada pela quebra da ampola contra a extremidade de safira, 7, ligada ao fundo do vaso; esta quebra pode ser efetuada manualmente ou automaticamente, usando o dispositivo especial, 8, para abaixar o agitador.

O recipiente de bronze cromado, 4, é mergulhado no termostato, 9, contendo água destilada, cuja temperatura pode ser mantida constante a $0,001^\circ\text{C}$ por vários dias [71]. Esta estabilidade é obtida pelo controlador proporcional, 10, e também usando um outro termostato externo a $297,7\text{ K}$, Quimis, não mostrado no diagrama.

O termistor 2 de aproximadamente 2000 ohms, coeficiente de temperatura por volta de 80 ohms K^{-1} a 298 K , é ligado a um dos braços da ponte de Wheatstone, 11, de seis décadas, 0,01 a 6111,11 ohms, ligado a um galvanômetro eletrônico, 12, microvoltímetro de detector de nulo, modelo 155 da Keithley Instruments, cuja saída está ligada a um registrador, 13, Equipamentos Científicos do Brasil, modelo RB101.

A calibração elétrica é feita por meio da resistência 3, cronômetro eletrônico 14, e uma fonte de corrente 15, mais estável do que 1:50000, potência de saída regulável entre 20 a 500 mw

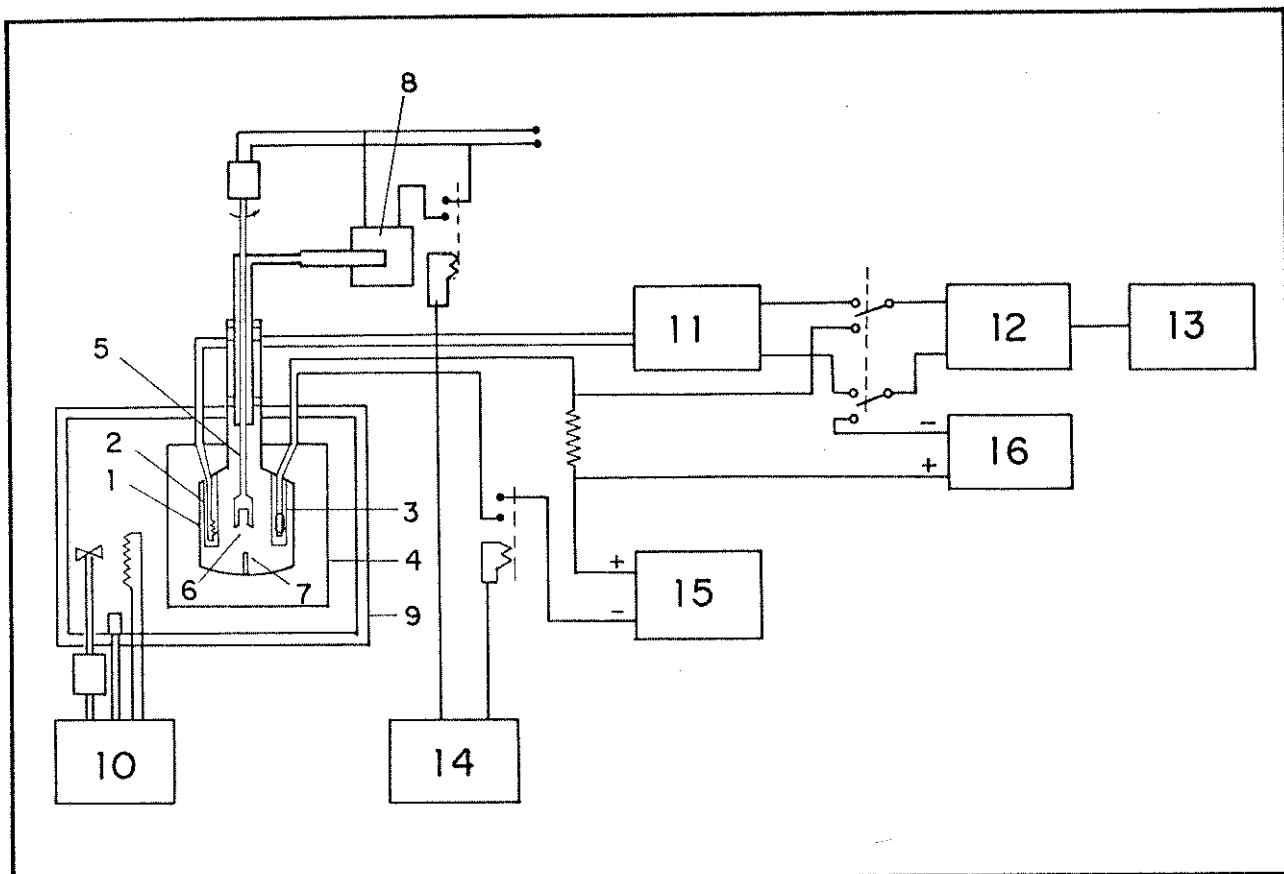


Figura 4. Sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-1.

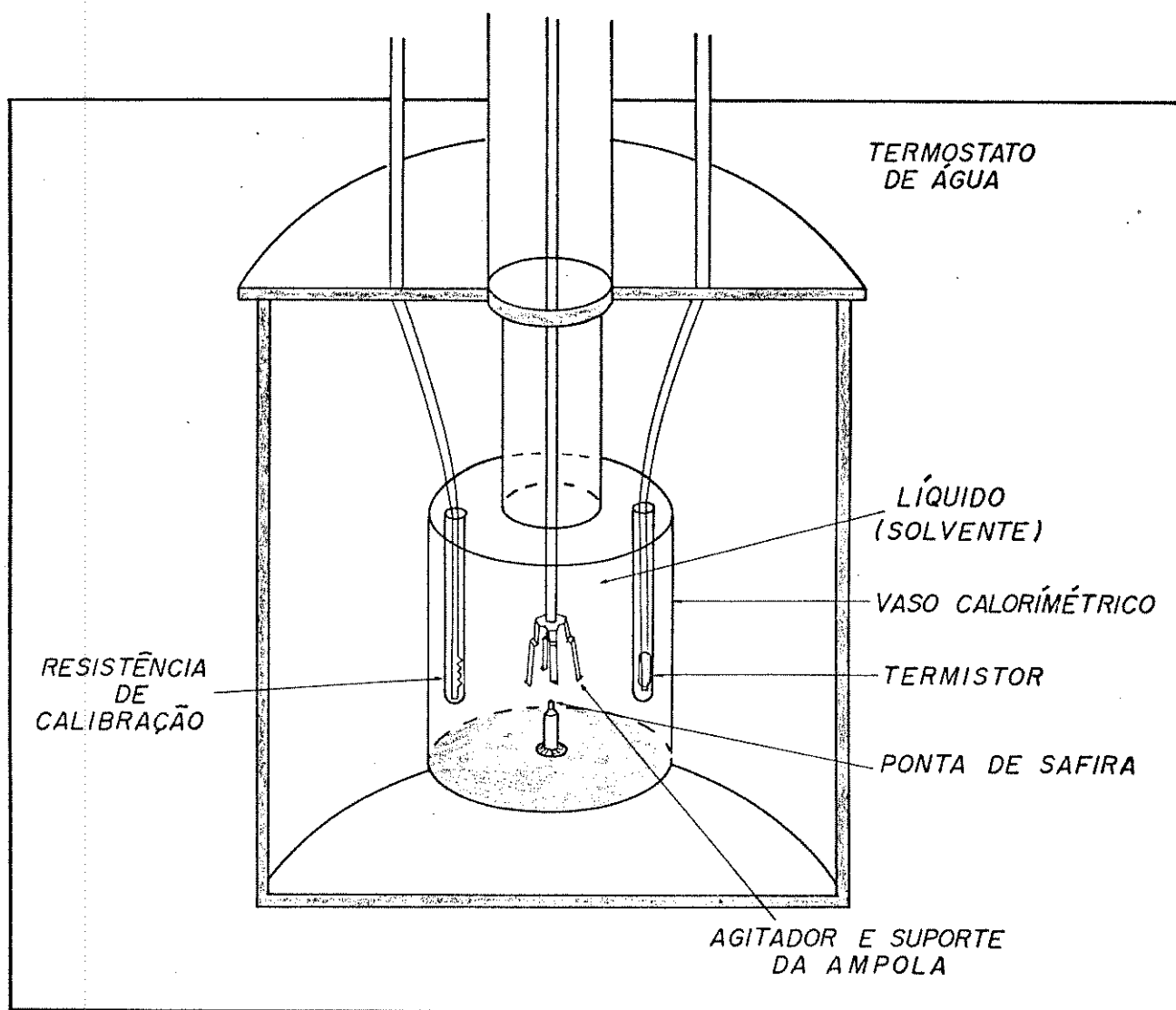


Figura 5. Esquema do vaso calorimétrico usado na determinação da entalpia de reação-solução.

[71]. A medida da resistência, 3, é feita pelo potenciômetro, 16, com intervalo de medida entre 0,99000 a 1,01199 V e com precisão de 1:50.000 [72].

3.7.2. Calibração do calorímetro

A utilização de reações teste, com valores de entalpias de reação bem definidos, é de grande importância como meio de verificar se o funcionamento de um dado calorímetro não é afetado por erros sistemáticos. Como exemplo de alguns destes erros, podemos citar os efeitos de evaporação e condensação do solvente e perdas de calor pela resistência de aquecimento. Entretanto, para testar a exatidão e a reprodutibilidade desta calibração elétrica, a reação química padrão mais usada consiste na reação do tris (hidroximetil) aminometano, geralmente designado por "TRIS" ou "THAM" com uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol dm⁻³ [73]. O "THAM" foi previamente seco por 7h e sublimado a vácuo, sendo triturado e resublimado em pequenas quantidades sucessivas.

Os resultados de uma série de cinco determinações efetuadas com o calorímetro usado neste trabalho encontram-se apresentados na Tabela 2. Os dados obtidos estão de acordo com os valores encontrados para esta determinação na literatura [70, 73 - 80], como pode ser visto na Tabela 3.

3.7.3. Cálculo de ΔH na dissolução dos sólidos

O cálculo do efeito térmico na dissolução dos sólidos foi feito de acordo com o método de Dickinson [72, 81]. Considerando uma representação da variação de temperatura com o tempo para uma reação típica, mostrado na Figura 6, podemos considerar três pe-

Tabela 2. Entalpias de dissolução do THAM com HCl 0,1 moldm⁻³, a 298,15 K.

m.10 ³ /mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J	$\Delta_{rH_m}^{\circ}$ /kJmol ⁻¹
42,94	35,40	- 10,523	- 29,65
66,98	55,30	- 16,453	- 29,85
68,74	56,70	- 16,785	- 29,75
88,90	73,40	- 21,864	- 29,73
91,15	75,20	- 22,407	- 29,79
$\Delta_{rH_m}^{\circ} = - 29,778 \pm 0,029 \text{ kJmol}^{-1}$			

Tabela 3. Valores da literatura para a variação de entalpias da dissolução do THAM com HCl 0,1 moldm⁻³, a 298,15 K.

$\Delta_{rH_m}^{\circ}$ /kJmol ⁻¹	Ano	Referência
-29,744 ± 0,006	1969	69
-29,735 ± 0,003	1970	70
-29,765 ± 0,003	1975	71
-29,739 ± 0,010	1977	72
-29,771 ± 0,032	1977	73
-29,773 ± 0,08	1981	67
-29,71 ± 0,21	1985	74

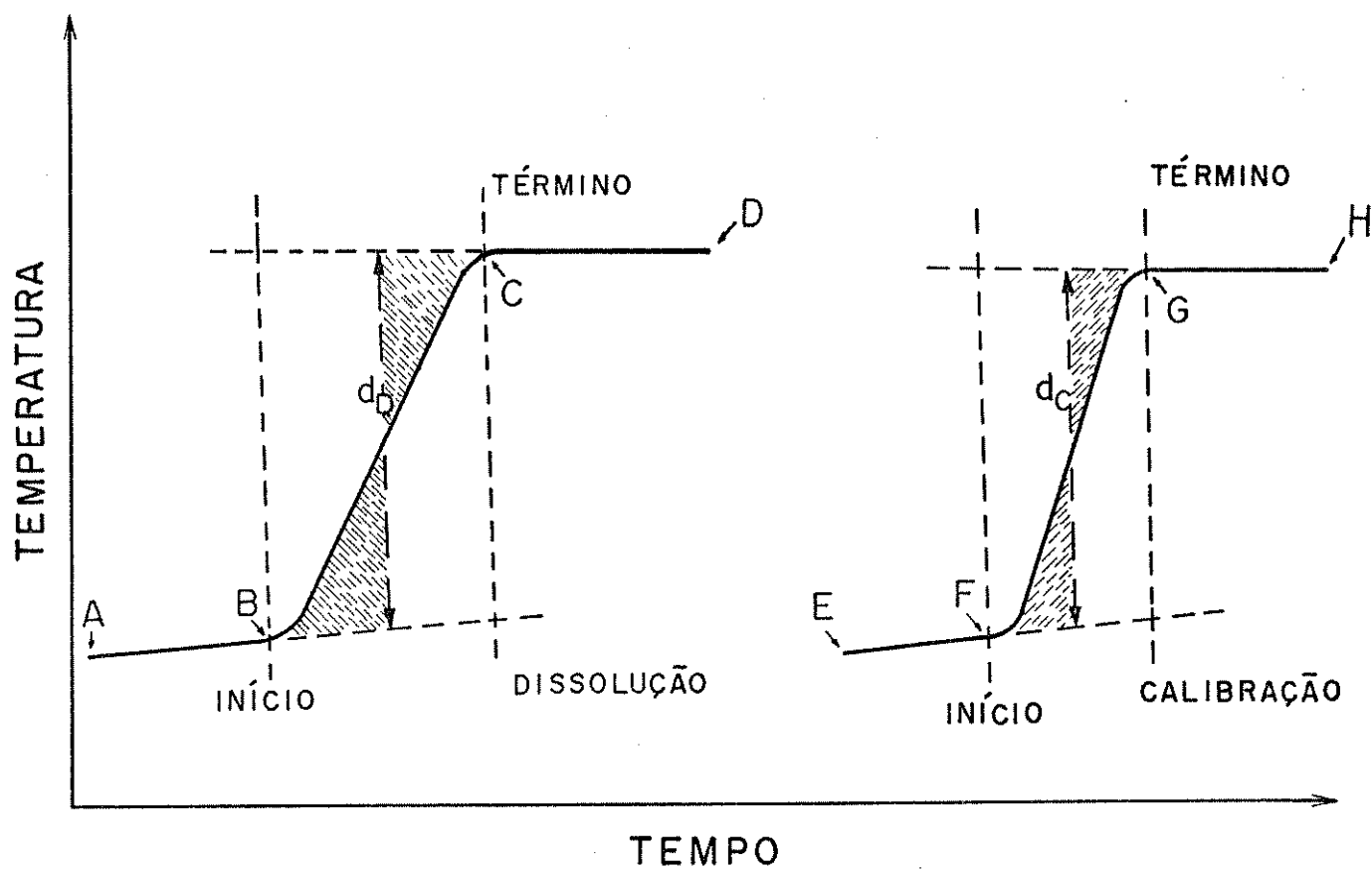


Figura 6. Curva de temperatura versus tempo para uma reação exotérmica típica.

ríodos distintos para cada efeito térmico, dissolução e calibração.

Os períodos mostrados na Figura 6 representam:

AB - linha base antes da dissolução da substância;

BC - deslocamento proveniente do efeito térmico da dissolução da substância d_D ;

CD - linha base após a dissolução da substância;

EF - linha base antes do efeito de calibração;

FG - deslocamento proveniente do efeito térmico de calibração d_C ;

GH - linha base após o efeito térmico de calibração.

O calorímetro foi calibrado eletricamente, fazendo passar uma corrente elétrica i , previamente selecionada, na resistência de aquecimento, durante um período de tempo conhecido e determinado a correspondente variação de temperatura. Todo o calor dissipado por efeito Joule na resistência de aquecimento é atribuído ser absorvido pelo calorímetro e seu conteúdo. Assim, é possível definir um valor de calibração do calorímetro para o sistema em estudo pela expressão [70]:

$$Q_{\text{calib.}} = Ri^2t \quad (4)$$

Este efeito Joule provocou um deslocamento d_C no registrador. O deslocamento d_D na dissolução da substância corresponderá no efeito térmico:

$$Q_{\text{obs.}} = \frac{d_D}{d_C} Ri^2t \quad (5)$$

Deste modo a escala do registrador fica calibrada diretamente em entalpia.

A variação de entalpia observada, Q_{obs} , da dissolução de um sólido, de uma reação química, está relacionada com o número de moles das espécies i que se dissolvem e com as entalpias de dissolução destas mesmas espécies pela equação [70]:

$$Q_{\text{obs.}} = \sum_{i=1}^n n_i \Delta_i H \quad (6)$$

Assim, quando apenas uma espécie se dissolve, tem-se:

$$Q_{\text{obs.}} = n \Delta H \quad (7)$$

A expressão 7 é a equação de uma reta, se ΔH for constante. Construindo-se um gráfico do efeito térmico observado versus o número de moles do sólido dissolvido, como mostra a Figura 7, onde o THAM reage com solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Observa-se, nesta figura, a linearidade dos pontos experimentais por nós determinados.

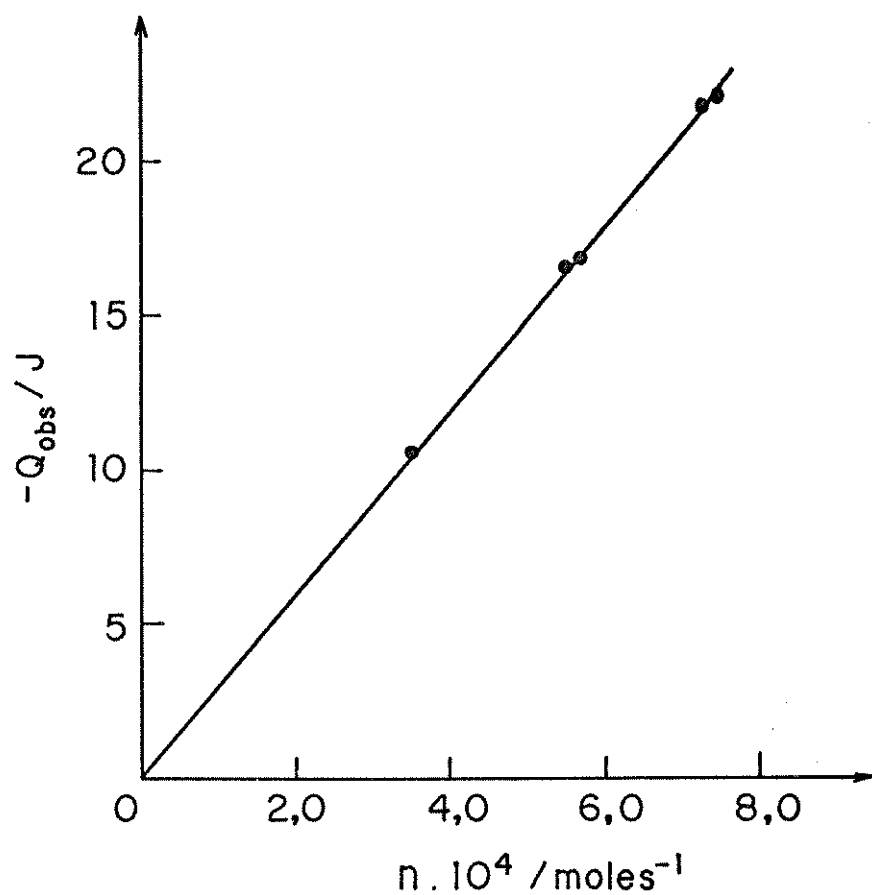


Figura 7. Gráfico resultante das medidas calorimétricas de dissolução do THAM em ácido clorídrico $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, a $298,15 \text{ K}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os métodos e cálculos empregados nas determinações das várias grandezas termoquímicas, os resultados obtidos, bem como as discussões sobre esses resultados.

4.1. Aspectos Físicos dos Compostos

Todos os compostos preparados são sólidos cristalinos sublimáveis, cuja coloração depende do cátion, alguns são higroscópicos, voláteis e estáveis termicamente.

Os cloretos de lantanídeos com seis moléculas de água são sólidos, apresentando coloração que depende do cátion, sofrem ação imediata da umidade, com forte reação em água, tornando-se solúveis e também solubilizam em muitos solventes orgânicos.

Os quelatos possuem a formulação geral $[Ln(thd)_3]$, são solúveis em solventes orgânicos e insolúveis em água, onde sofrem, como é de se esperar, fácil reação de hidrólise.

4.2. Análises Elementares

Os resultados analíticos obtidos concordam com a estequiometria esperada para os referidos compostos. Os resultados encontrados experimentalmente e calculados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Análise elementar dos quelatos.

[Ln(thd) ₃], cr	M%		C%		H%	
	Calc.	Encontrado	Calc.	Encontrado	Calc.	Encontrado
La	20,23	20,18 ± 0,03	57,55	57,14 ± 0,05	8,34	8,54 ± 0,06
Pr	20,40	20,44 ± 0,09	57,38	56,06 ± 0,11	8,32	8,34 ± 0,04
Nd	20,78	20,80 ± 0,06	57,11	57,72 ± 0,01	8,28	8,30 ± 0,01
Sm	21,47	21,52 ± 0,23	56,61	56,99 ± 0,11	8,21	8,35 ± 0,03
Gd	22,24	22,23 ± 0,02	56,06	56,91 ± 0,08	8,13	8,29 ± 0,03
Tb	22,42	22,38 ± 0,09	55,93	55,56 ± 0,10	8,11	8,39 ± 0,19
Ho	23,08	22,99 ± 0,02	55,46	55,69 ± 0,14	8,04	8,16 ± 0,06
Er	23,33	23,29 ± 0,21	55,28	54,11 ± 0,01	8,01	8,04 ± 0,05
Tm	23,50	23,49 ± 0,03	55,15	55,57 ± 0,01	7,99	8,17 ± 0,10
Yb	23,94	23,94 ± 0,08	54,83	55,06 ± 0,01	7,95	8,00 ± 0,03

4.3. Intervalos de Fusão e Vaporização

Os intervalos de temperatura da fusão e vaporização dos quelatos obtidos e os da literatura [82], estão apresentados na Tabela 5, mostrando que os mesmos apresentam estes intervalos bem definidos, como mostra a Figura 8 para o quelato [Ho(thd)₃](cr).

Tabela 5. Intervalos de temperaturas de fusão A/K e vaporização B/K observados experimentalmente e os da literatura.

	A/K		B/K	
	Observado	Literatura	Observado	Literatura
[La(thd) ₃] (cr)	518 - 525	450 - 520		
[La(thd) ₃] (l)			525 - 551	-
[Pr(thd) ₃] (cr)	489 - 493	450 - 495		
[Pr(thd) ₃] (l)			493 - 542	495 - 530
[Nd(thd) ₃] (cr)	488 - 492	430 - 491		
[Nd(thd) ₃] (l)			492 - 539	491 - 510
[Sm(thd) ₃] (cr)	469 - 472	430 - 468		
[Sm(thd) ₃] (l)			472 - 578	468 - 500
[Gd(thd) ₃] (cr)	454 - 459	420 - 456		
[Gd(thd) ₃] (l)			459 - 485	456 - 500
[Tb(thd) ₃] (cr)	451 - 452	420 - 454		
[Tb(thd) ₃] (l)			452 - 578	454 - 500
[Ho(thd) ₃] (cr)	460 - 458	420 - 458		
[Ho(thd) ₃] (l)			458 - 517	458 - 500
[Er(thd) ₃] (cr)	453 - 455	410 - 454		
[Er(thd) ₃] (l)			455 - 545	454 - 490
[Tm(thd) ₃] (cr)	442 - 444	410 - 446		
[Tm(thd) ₃] (l)			528 - 591	446 - 490
[Yb(thd) ₃] (cr)	440 - 441	410 - 444		
[Yb(thd) ₃] (l)			441 - 503	444 - 495

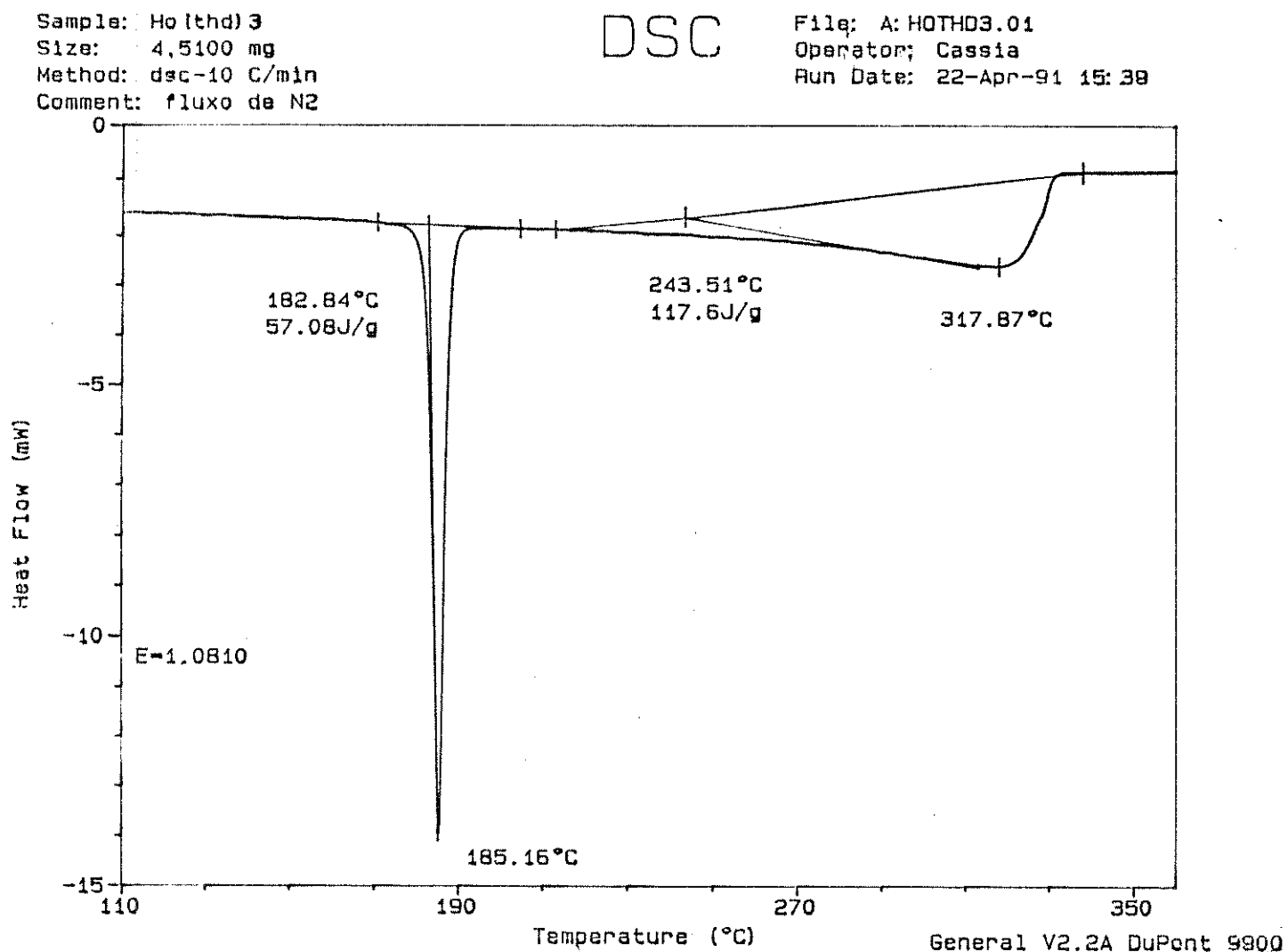


Figura 8. Curvas referentes ao processo de fusão e vaporização, respectivamente.

4.4. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas (TG) de todos os quelatos $[\text{Ln}(\text{thd})_3]$ (cr), estudados apresentam comportamentos semelhantes, como pode ser observado na Figura 9. As curvas mostram uma perda de massa, aproximadamente 100%, em um pequeno intervalo de temperatura, como mostram os dados da Tabela 6. Estes dados foram obtidos através das curvas de TG para cada quelato. As curvas de TG individuais, correspondentes a cada quelato $[\text{Ln}(\text{thd})_3]$ (cr), encontram-se no Apêndice A.

As curvas de TG dos quelatos mostrados na Figura 9 apresentam um comportamento de volatilidade crescente, que é inversamente proporcional ao raio do íon trivalente de terra rara. O comportamento para este tipo de quelato já foi observado na literatura [14, 19, 83-85].

Este comportamento é também encontrado em complexos de metais alcalinos terrosos com o mesmo quelante, onde as curvas de TG mostram uma sublimação com completa perda de massa e uma volatilidade maior para o quelato de menor cátion [14].

4.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada como uma técnica auxiliar, com intuito de se confirmar o centro de coordenação, a partir da variação da frequência de estiramento $\text{C}\equiv\text{C}$ e $\text{C}\equiv\text{O}$ relativo ao ligante. Outra informação obtida com os espectros de absorção na região do infravermelho foi certificar-se da ausência de vibrações de estiramento O-H na região de 3500 a 3350 cm^{-1} [86]. Estes resultados, juntamente com os dados de análises elementares, confirmam que os compostos sintetizados neste trabalho são anidros, como mostram as Figuras 10 e 11.

De um modo geral, os quelatos envolvendo as β -dicetonas apresentam espectro na região do infravermelho, bastante característico, com a presença da combinação de bandas ligeiramen-

Sample: Ln(thd)3 (s)
Size: 5.5280 mg
Method: TGA-10C/min
Comment: fluxo de N2

TGA

File: A:LN-THD3.01
Operator: Cassia
Run Date: 3-Jun-91 14:26

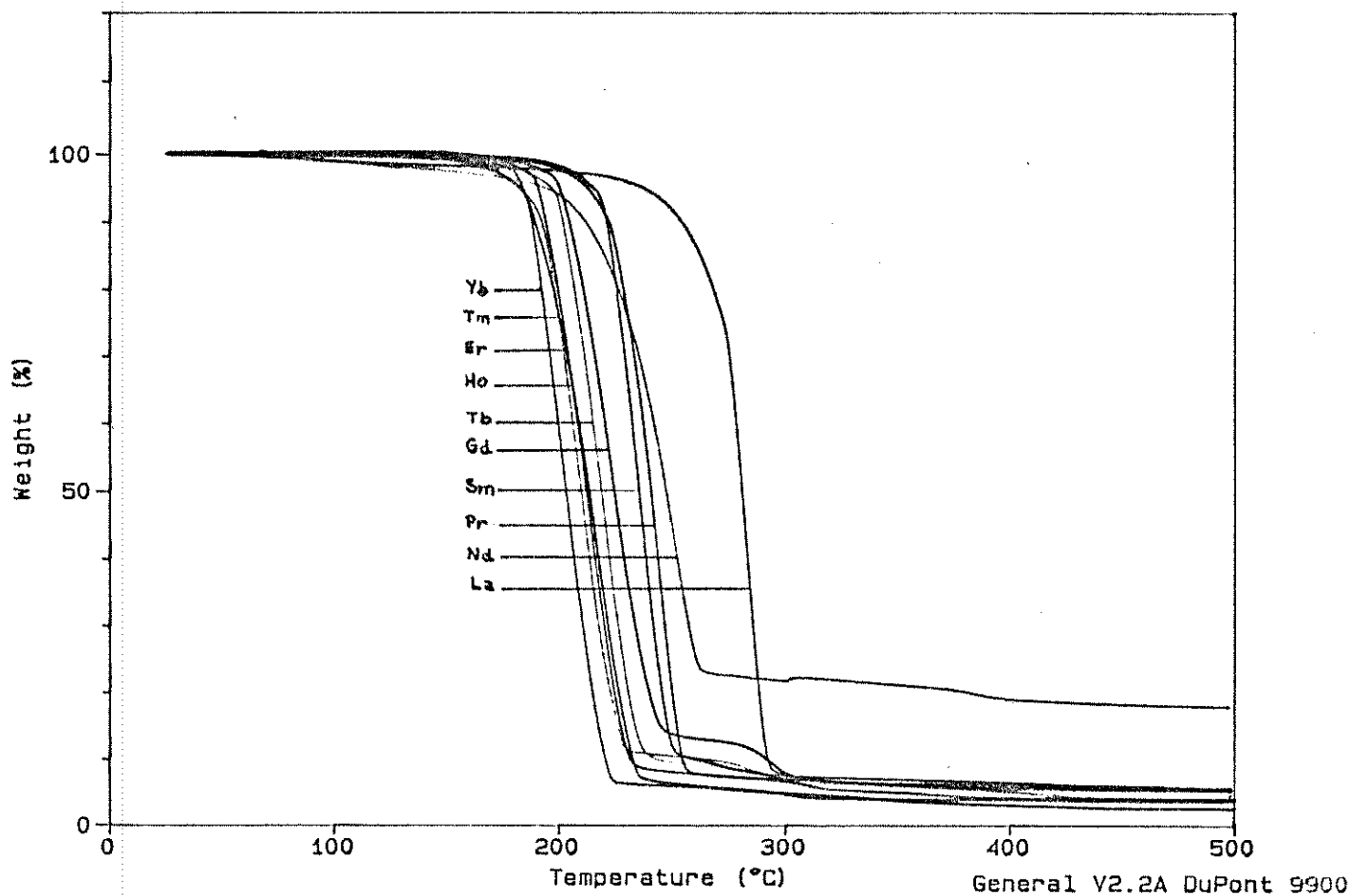
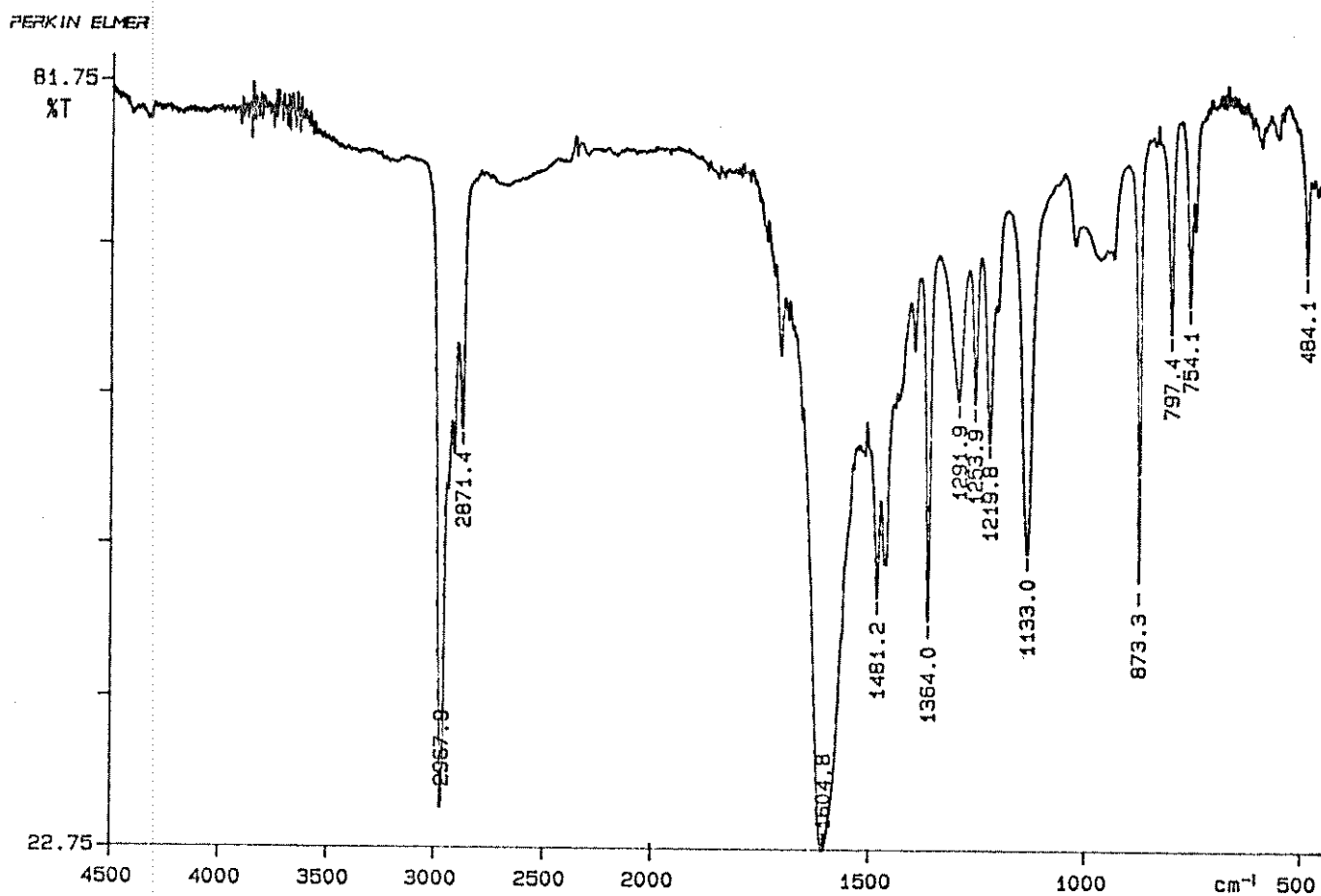


Figura 9. Curvas termogravimétricas de quelatos de lantanídeos com 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona.

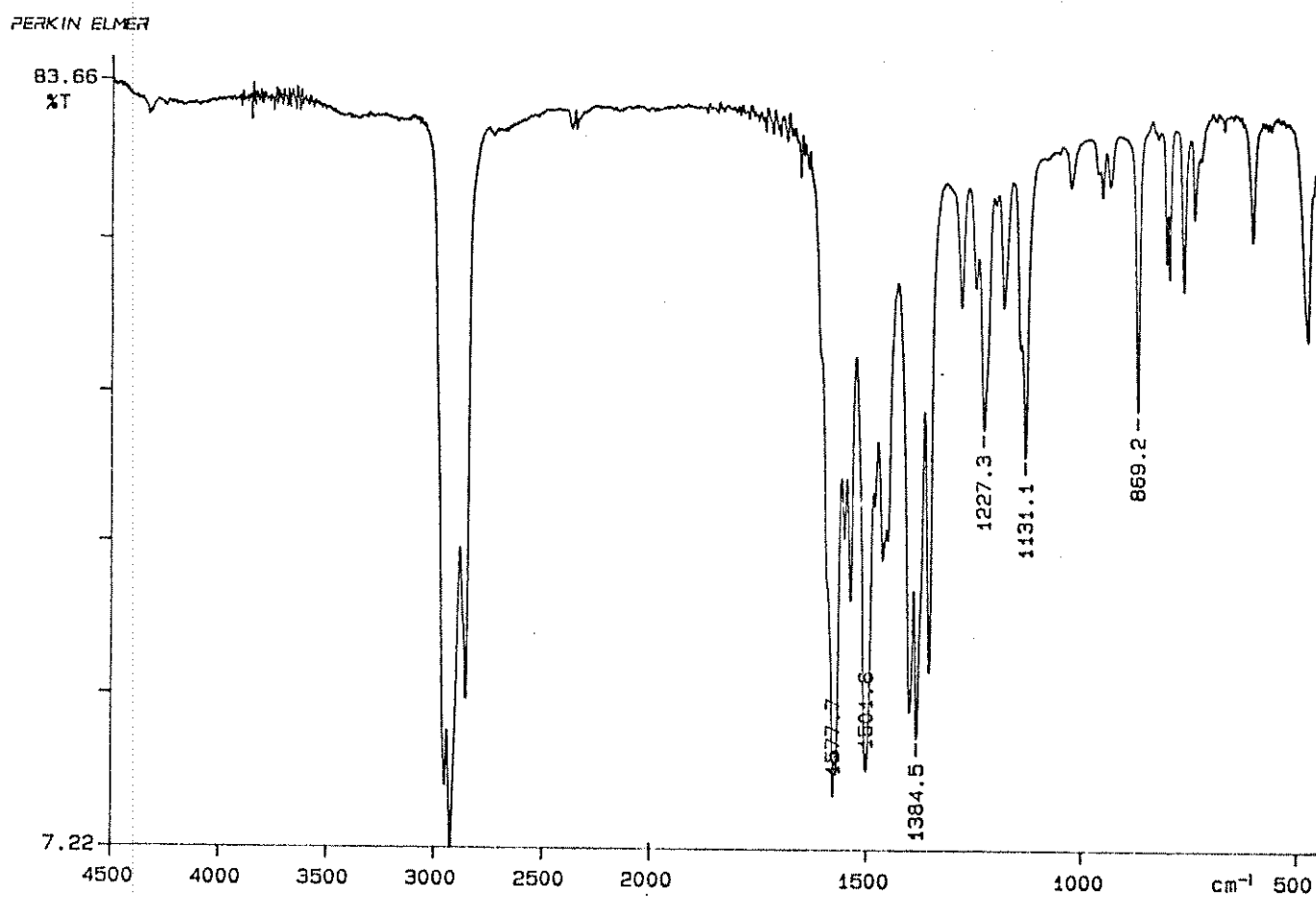
Tabela 6. Variação de temperatura de sublimação determinado por TG, $\Delta T/^{\circ}\text{C}$, resíduo e cor dos compostos.

$[\text{Ln}(\text{thd})_3]$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	Resíduo %	Cor dos Quelatos
La	269 - 292	3,8	Branco
Pr	226 - 254	5,4	Verde
Nd	235 - 267	2,6	Violeta
Sm	220 - 249	4,9	Branco
Gd	204 - 295	4,8	Branco
Tb	191 - 227	5,5	Branco
Ho	201 - 235	3,9	Amarelo
Er	186 - 220	3,4	Lilás
Tm	192 - 230	3,1	Branco
Yb	193 - 233	2,5	Branco



91/06/06 09:44
X: 4 scans, 4.0cm⁻¹
H(thd)

Figura 10. Espectro de infravermelho de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona em nujol.



91/06/27 10:43
Y: 4 scans, 4.0 cm^{-1}
Sm(thd)₃ (cr) /nujol

Figura 11. Espectro de infravermelho do quelato $[\text{Sm}(\text{thd})_3](\text{cr})$ em nujol.

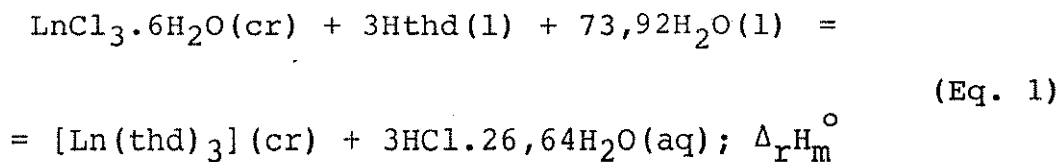
te acopladas envolvendo $C\equiv O$ e $C\equiv C$, que aparecem na região de 1590 - 1535 a 1542 - 1477 cm^{-1} [87 - 89], que sempre foram objetos de controvérsias. Entretanto, os resultados de técnicas experimentais como ^{13}C e ^{18}O sugerem que a primeira corresponde ao estiramento puro $C\equiv O$ e a segunda ao estiramento puro $C\equiv C$ [87].

No nosso caso vamos usar estes argumentos para fazer as atribuições das bandas $C\equiv O$ e $C\equiv C$ dos complexos, uma vez que os espectros para estes compostos são citados na literatura [9].

Normalmente estas bandas aparecem indicadas com o acoplamento. Assim, na seqüência de três bandas são indicadas como $\nu(C\equiv C) + \nu(C\equiv O)$ (I), combinação (II) e $\nu(C\equiv O) + \nu(C\equiv C)$ (III). Para ilustrar este caso temos para o composto de lantânio as bandas em 1571, 1538 e 1506, respectivamente. Desta maneira, serão indicadas para os demais compostos como se segue, elemento (bandas I, II e III): Pr(1576, 1538 e 1504), Nd(1570, 1538 e 1500), Sm(1578, 1538, 1502), Gd(1578, 1538 e 1500), Tb(1579, 1540 e 1502), Ho(1574, 1540 e 1506), Er(1578, 1541 e 1508), Tm(1568, 1550 e 1502) e Yb(1600, 1558 e 1510).

4.6. Entalpia Padrão Molar dos Processos de Dissolução

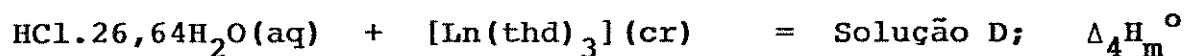
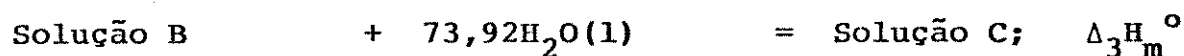
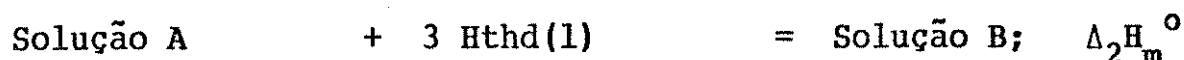
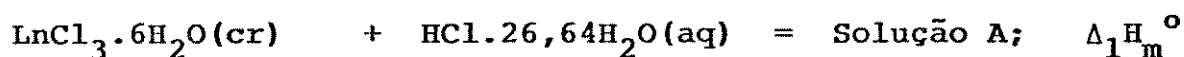
A variação de entalpia a 298,15 K, para a reação em fase condensada, representada pela equação:



foi determinada por calorimetria de reação-solução usando como solvente, ácido clorídrico 2,00 mol dm^{-3} . Este solvente tem a capacidade de dissolver todos os componentes da reação. Os reagen-

tes da Equação 1, nas respectivas proporções estequiométricas, foram sucessivamente dissolvidos em $0,10 \text{ dm}^3$ do solvente calorimétrico e determinadas as respectivas entalpias de dissolução, $\Delta_1 H_m^\circ$. De modo semelhante, foi feita a determinação com os produtos nas respectivas proporções estequiométricas. Assim, as entalpias molares dos processos de dissolução para os quelatos estudados neste trabalho foram determinadas, seguindo-se o Ciclo I:

Ciclo I

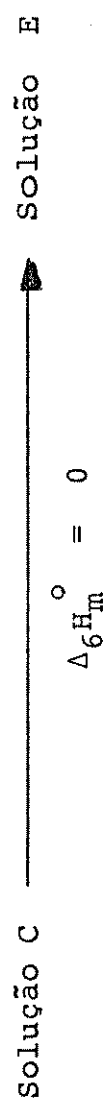
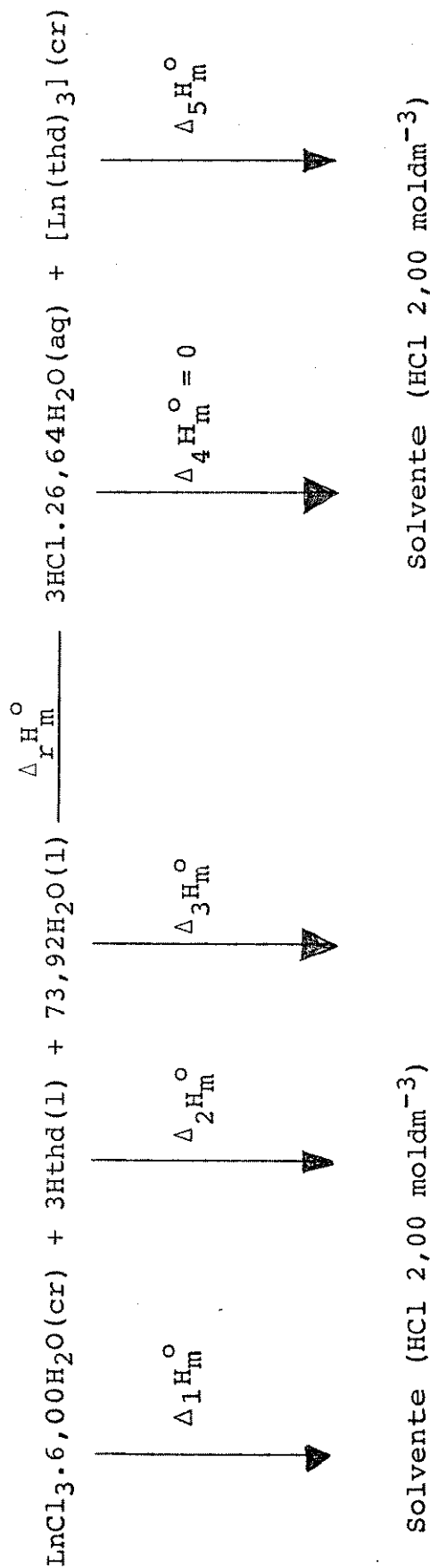


de tal maneira que na sequência de dissolução de reagentes e produtos, chega-se às soluções termoquimicamente equivalentes, onde $\Delta_5 H_m^\circ$ é igual a zero [53]. Por outro lado, a variação de entalpia envolvida numa possível etapa do Ciclo I, isto é, a dissolução do solvente $\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$, deu valor entálpico nulo, o mesmo valor foi também comprovado por outros autores [53]. Uma outra maneira utilizada de representar o Ciclo I, nas determinações de $\Delta_1 H_m^\circ$ das reações, está representado no Esquema I.

Para ilustrar estas medidas, consideremos o processo de dissolução exotérmica mostrado na Figura 12, referente a $1,58 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de $[\text{Er}(\text{thd})_3](\text{cr})$ em $0,10 \text{ dm}^3$ de uma solução de ácido clorídrico $2,00 \text{ mol dm}^{-3}$.

Nas Tabelas 7 a 10 estão mostrados os dados obtidos nas determinações de $\Delta_1 H_m^\circ$, $\Delta_2 H_m^\circ$, $\Delta_3 H_m^\circ$ e $\Delta_4 H_m^\circ$ para o Ciclo I.

ESQUEMA I



$$\Delta_{\text{r.m}}^{\circ} = \Delta_1 \text{H}_m^{\circ} + 3\Delta_2 \text{H}_m^{\circ} + 73,92\Delta_3 \text{H}_m^{\circ} - \Delta_4 \text{H}_m^{\circ} - \Delta_5 \text{H}_m^{\circ} + \Delta_6 \text{H}_m^{\circ}$$

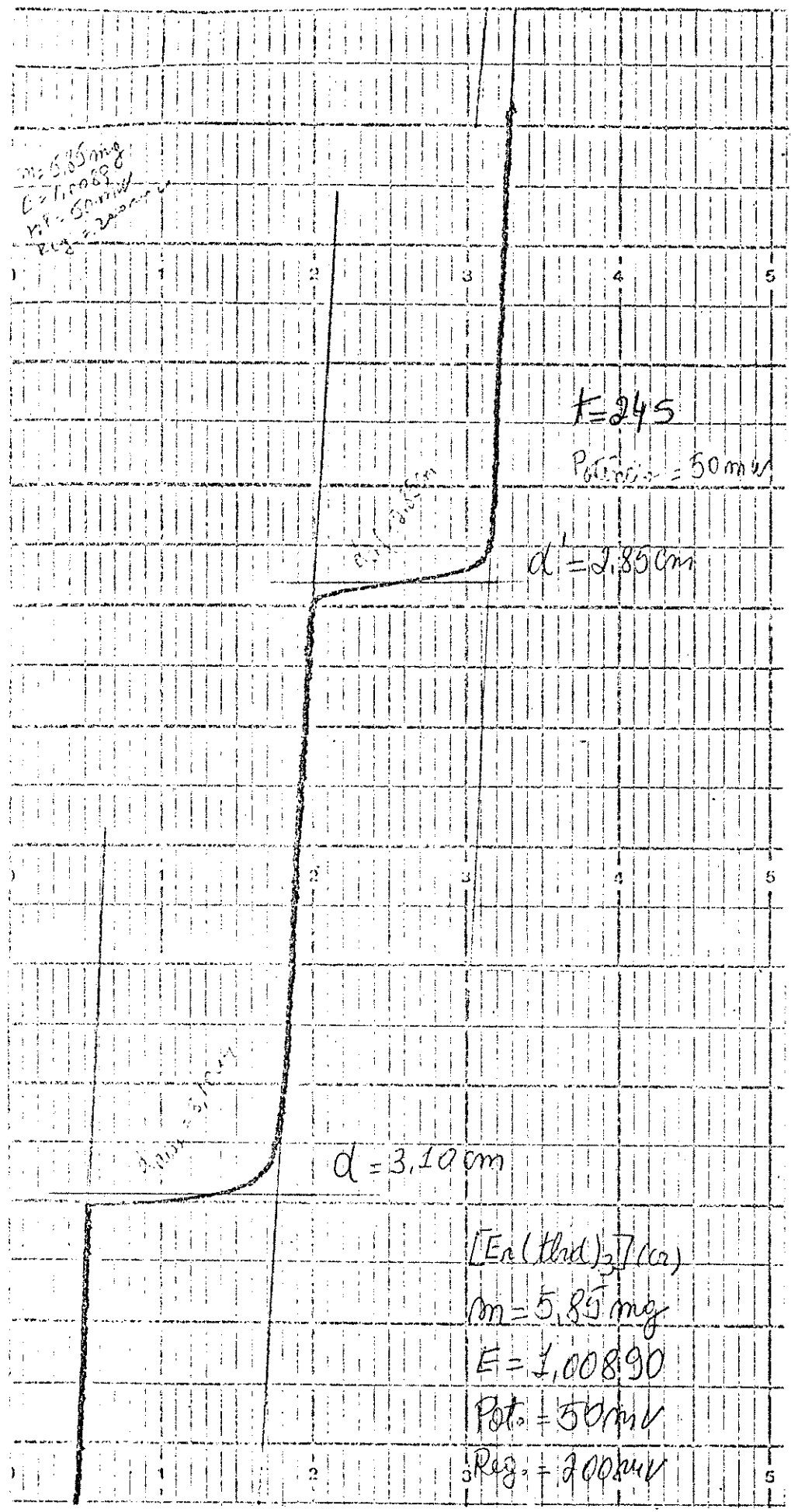
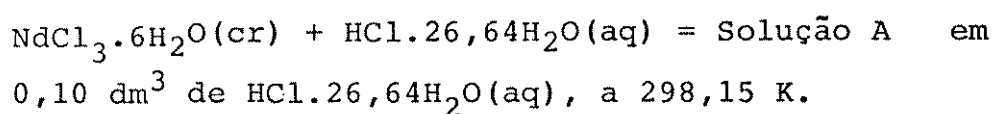


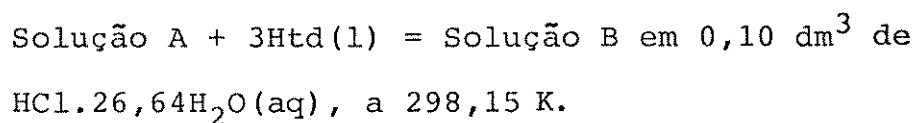
Figura 12. Processo de dissolução $[\text{Er}(\text{thd})_3](\text{cr})$ em $\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ a $298,15 \text{ K}$; entalpia em função do tempo (processo exotérmico), $m = 1,58 \times 10^{-5} \text{ mol}$, $t = 245 \text{ s}$, potência = 50 mW .

Tabela 7. Variação de entalpia do processo:



m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
32,20	8,98	- 3,291
41,56	11,60	- 4,295
42,48	11,80	- 4,336
43,21	12,00	- 4,466
51,31	14,30	- 5,131
$\Delta_1 H_m^\circ = -36,46 \pm 0,24 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 8. Variação de entalpia do processo:



m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
49,77	27,00	- 0,125
64,10	34,80	- 0,147
65,66	35,60	- 0,149
66,61	36,10	- 0,156
79,12	42,90	- 0,173
$\Delta_2 H_m^\circ = -0,41 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 9. Variação de entalpia do processo:

Solução B + $73,92\text{H}_2\text{O}(l)$ = Solução C em $0,10\text{ dm}^3$ de
 $\text{HCl}.26,64\text{H}_2\text{O}(aq)$, a $298,15\text{ K}$.

m/mg	n. 10^3 /mol	Q_{obs}/J
119,49	6,63	- 0,508
153,29	8,51	- 0,627
154,53	8,58	- 0,647
160,46	8,90	- 0,718
190,78	10,59	- 0,828
$\Delta_3 H_m^\circ = -0,08 \pm 0,01\text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 10. Variação de entalpia do processo:

$[\text{Nd}(\text{thd})_3](\text{cr}) + \text{HCl}.26,64\text{H}_2\text{O}(aq)$ = Solução E em
 $0,10\text{ dm}^3$ de $\text{HCl}.26,64\text{H}_2\text{O}(aq)$, a $298,15\text{ K}$.

m/mg	n. 10^5 /mol	Q_{obs}/J
12,09	1,74	- 1,363
14,38	2,07	- 1,659
18,53	2,67	- 2,167
18,72	2,70	- 2,280
22,31	3,21	- 2,710
$\Delta_4 H_m^\circ = -84,14 \pm 0,93\text{ kJmol}^{-1}$		

Com os dados da Tabela 10 construiu-se o gráfico, Q_{obs} versus número de moles (n), mostrado na Figura 13. Através do qual pode-se observar o comportamento linear apresentado pelos dados experimentais. O mesmo procedimento é encontrado para os dados das Tabelas 7 a 9. Como citado anteriormente, neste e nos demais ciclos termoquímicos estudados, a determinação da entalpia padrão molar de dissolução é feita através da expressão $\Delta_i H_m^\circ = Q_{\text{obs}}/n$, aplicando-se o método de mínimos quadrados aos valores de Q_{obs} e n para cada processo, onde em todos os casos foram encontradas uma boa correlação.

Esse mesmo procedimento foi efetuado para os outros que latos, o que sempre possibilitou as obtenções de $\Delta_1 H_m^\circ$, $\Delta_2 H_m^\circ$, $\Delta_3 H_m^\circ$ e $\Delta_4 H_m^\circ$. Devido ao grande número de reações envolvidas em cada processo, as demais tabelas contendo os resultados termoquímicos, para cada processo de dissolução, juntamente com os números de moles e as quantidades de todas as substâncias utilizadas encontram-se no Apêndice B. Como pode ser observado, os valores de entalpias destas dissoluções são bem semelhantes, exceto para os cloretos de lantânio e praseodímio.

As entalpias de dissolução, bem como as estimativas dos desvios padrões, foram calculados pelo método dos mínimos quadrados [90], usando-se uma calculadora científica HP-11C.

4.7. Entalpia Padrão Molar de Reação

A partir dos valores das entalpias padrão molar de dis solução dos reagentes e produtos para o quelato de neodímio apresen tados nas Tabelas 7 a 10, podemos determinar o valor correspondente à entalpia padrão molar de reação, $\Delta_r H_m^\circ$, como mostra a Ta bela 11.

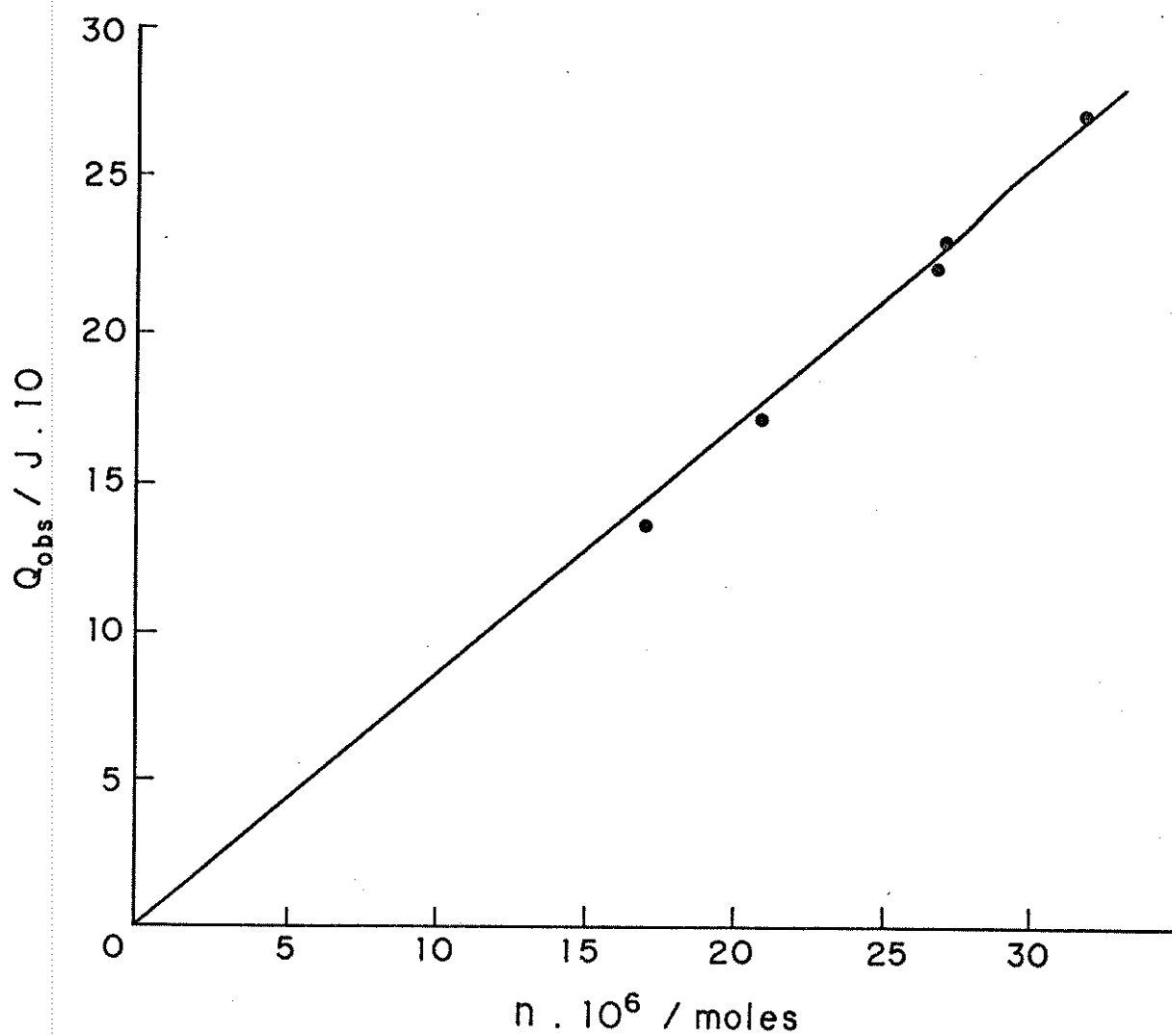
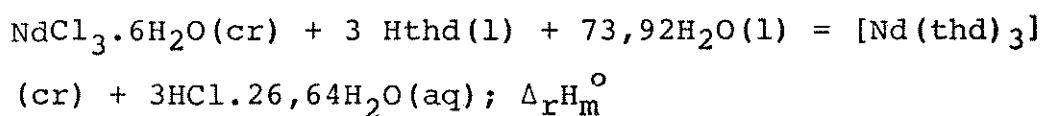


Figura 13. Gráfico resultante das medidas calorimétricas de dissolução do $[\text{Er}(\text{thd})_3](\text{cr})$ em $\text{HCl} . 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$, a 298,15 K.

Tabela 11. Entalpias de reação-solução para:



Composto	Solvente Calorimétrico	Número de Experimentos	i	$\Delta_{\text{i}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJmol}^{-1}$
$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	5	1	$-36,46 \pm 0,24$
$\text{Hthd}(\text{l})$	$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} 2,00\text{mol dm}^{-3}$	5	2	$-0,41 \pm 0,01$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Hthd} - \text{HCl} 2,00 \text{ mol dm}^{-3}$	5	3	$-0,08 \pm 0,01$
$[\text{Nd}(\text{thd})_3](\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	5	4	$-84,14 \pm 0,93$
$\Delta_{\text{r}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ} = 47,19 \pm 0,96 \text{ kJmol}^{-1}$				

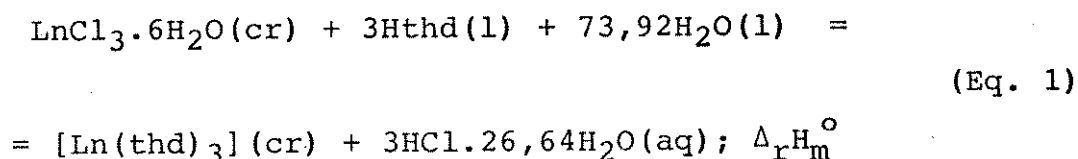
Através da aplicação da lei de Hess no Ciclo I para o quelato de érbio temos:

$$\Delta_{\text{r}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ} = \Delta_1\text{H}_{\text{m}}^{\circ} + 3 \Delta_2\text{H}_{\text{m}}^{\circ} + 73,92 \Delta_3\text{H}_{\text{m}}^{\circ} - \Delta_4\text{H}_{\text{m}}^{\circ} \quad (\text{Eq. 2})$$

Os valores obtidos para as entalpias padrão molar de reação para todos os quelatos estudados estão apresentados na Tabela 12. O Apêndice B resume todos os valores de entalpias obtidos experimentalmente.

4.8. Entalpia Padrão Molar de Formação em Fase Sólida

As entalpias padrão molar de formação dos quelatos em fase sólida, $\Delta_{\text{f}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}[\text{Ln}(\text{thd})_3](\text{cr})$, podem ser obtidas a partir da equação abaixo, já citada anteriormente:



Para a obtenção dos valores de $\Delta_{\text{r}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}$ podemos aplicar a expressão:

$$\Delta_{\text{r}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ} = \Delta_{\text{f}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}(\text{produtos}) - \Delta_{\text{f}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}(\text{reagentes}) \quad (\text{Eq. 3})$$

Assim, a entalpia padrão molar de formação para os quelatos em fase sólida, pode ser obtida através da seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{f}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}[\text{Ln}(\text{thd})_3](\text{cr}) &= \Delta_{\text{r}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ} + \Delta_{\text{f}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}(\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) + \\ &+ 3\Delta_{\text{f}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}(\text{Hthd})(\text{l}) - 3\Delta_{\text{f}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}(\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O})(\text{aq}) - \\ &- 6\Delta_{\text{f}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})(\text{l}) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 4})$$

Substituindo os valores das entalpias padrão molar de formação dos cloretos lantanídicos com seis moléculas de água, do ligante em fase líquida, do solvente calorimétrico e da água em fase líquida, que estão listados na Tabela 13 [91 - 94] e os valores $\Delta_{\text{r}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}$ determinados experimentalmente, Apêndice B, teremos as respectivas entalpias de formação dos quelatos no estado sólido conforme mostra a Tabela 12.

Vamos agora examinar os valores de entalpias padrão molar encontrados na Tabela 12. Notamos que apenas $\Delta_{\text{r}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}$ possui valores endotérmicos, com exceção do lantânio.

Para a obtenção destes valores, verificamos que no cálculo estão envolvidos dois conjuntos de dados. No primeiro, são

Tabela 12. Entalpias padrão molar das etapas individuais, entalpias padrão molar da reação de formação do quelato e entalpias padrão molar de formação do quelato no estado sólido.

[Ln(thd) ₃] (cr)	$\Delta_1 H_m^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_2 H_m^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_3 H_m^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_4 H_m^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta H_m^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ (\text{cr}) / \text{kJmol}^{-1}$
La	$-85,50 \pm 1,37$	$-0,26 \pm 0,01$	$-0,09 \pm 0,01$	$-89,55 \pm 0,66$	$-3,38 \pm 1,52$	$-2442,7 \pm 11,8$
Pr	$-70,18 \pm 0,77$	$-0,41 \pm 0,01$	$-0,08 \pm 0,01$	$-78,63 \pm 0,50$	$1,31 \pm 1,18$	$-2434,8 \pm 11,8$
Nd	$-36,46 \pm 0,24$	$-0,41 \pm 0,01$	$-0,08 \pm 0,01$	$-84,14 \pm 0,93$	$40,54 \pm 1,21$	$-2376,0 \pm 11,7$
Sm	$-33,06 \pm 0,93$	$-0,20 \pm 0,01$	$-0,07 \pm 0,01$	$-76,60 \pm 1,32$	$37,77 \pm 1,78$	$-2387,8 \pm 11,8$
Gd	$-21,52 \pm 0,23$	$-0,38 \pm 0,01$	$-0,09 \pm 0,01$	$-37,37 \pm 0,20$	$8,06 \pm 0,80$	$-2413,3 \pm 11,7$
Tb	$-23,38 \pm 0,10$	$-0,48 \pm 0,01$	$-0,09 \pm 0,01$	$-57,90 \pm 0,89$	$26,43 \pm 1,16$	$-2388,3 \pm 11,8$
Ho	$-27,56 \pm 0,18$	$-0,16 \pm 0,01$	$-0,09 \pm 0,01$	$-83,00 \pm 1,58$	$48,31 \pm 1,75$	$-2385,3 \pm 11,8$
Er	$-28,04 \pm 0,28$	$-0,54 \pm 0,01$	$-0,08 \pm 0,01$	$-86,62 \pm 0,76$	$51,05 \pm 1,10$	$-2378,8 \pm 11,8$
Tm	$-28,18 \pm 0,31$	$-0,23 \pm 0,01$	$-0,08 \pm 0,01$	$-101,53 \pm 1,02$	$66,75 \pm 1,30$	$-2346,8 \pm 11,8$
Yb	$-43,53 \pm 0,56$	$-0,38 \pm 0,01$	$-0,09 \pm 0,01$	$-101,71 \pm 1,35$	$50,39 \pm 1,64$	$-2351,0 \pm 11,8$

Tabela 13. Dados auxiliares (kJmol^{-1}).

$\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\Delta_f H_m^\circ$	$\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{cr})$	$\Delta_f H_m^\circ$	$\text{Ln}(\text{g})$	$\Delta_f H_m^\circ$	Substância	$\Delta_f H_m^\circ$
La	$-2883,9 \pm 0,1$	La	$-1793,7 \pm 0,1$	La	$431,0 \pm 0,1$	Hthd(l)	$-587,9 \pm 3,9$
Pr	$-2880,7 \pm 0,1$	Pr	$-1809,6 \pm 0,1$	Pr	$355,6 \pm 0,1$	Hthd(g)	$-528,4 \pm 3,9$
Nd	$-2874,4 \pm 0,1$	Nd	$-1807,9 \pm 0,1$	Nd	$327,6 \pm 0,1$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$-285,83 \pm 0,01$
Sm	$-2870,2 \pm 0,1$	Sm	$-1823,0 \pm 0,1$	Sm	$206,7 \pm 0,1$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	$-164,44 \pm 0,01$
Gd	$-2866,0 \pm 0,1$	Gd	$-1819,6 \pm 0,1$	Gd	$397,5 \pm 0,1$	$<\text{D}>(\text{O-H, enol, g})$	400 ± 20
Tb	$-2859,3 \pm 0,1$	Tb	$-1865,2 \pm 0,1$	Tb	$388,7 \pm 0,1$	thd* (g)	$-346,39 \pm 20,75$
Ho	$-2878,2 \pm 0,1$	Ho	$-1880,7 \pm 0,1$	Ho	$300,8 \pm 0,1$	H(g)	$217,99 \pm 0,01$
Er	$-2874,4 \pm 0,1$	Er	$-1897,9 \pm 0,1$	Er	$317,1 \pm 0,1$	O(g)	$249,17 \pm 0,01$
Tm	$-2858,1 \pm 0,1$	Tm	$-1888,7 \pm 0,1$	Tm	$232,2 \pm 0,1$	-	-
Yb	$-2846,0 \pm 0,1$	Yb	$-1814,6 \pm 0,1$	Yb	$152,3 \pm 0,1$	-	-

os valores de entalpias que independem da participação direta do cátion lantanídico. Assim, os valores de $\Delta_3 H_m^\circ$ são praticamente constantes para todos os elementos, pois como é de se esperar neste processo, acontece a dissolução da água no solvente calorimétrico contendo o ligante e o sal. Da mesma forma, os valores de $\Delta_2 H_m^\circ$ pouco variam na série pois trata-se da dissolução do ligante no solvente calorimétrico contendo o cátion lantanídico em solução diluída. Ambos os valores são muito pequenos.

No segundo conjunto de dados, notamos que os valores de entalpias são relativamente altos e estão relacionados com a participação do cátion lantanídico.

Os valores de $\Delta_1 H_m^\circ$ e $\Delta_4 H_m^\circ$ representam o mesmo processo de dissolução do sal e do quelato no solvente calorimétrico, respectivamente. Para um determinado lantanídico, o valor de $\Delta_5 H_m^\circ$ é sempre superior a $\Delta_1 H_m^\circ$, sendo que não existe uma sistemática na diferença, porém, parece ser mais acentuada no final da série lantanídica. Este favorecimento entálpico, para os quelatos deve estar relacionado à quebra da ligação metal-oxigênio, com posterior hidratação do cátion, enquanto que na dissolução do sal, este já apresenta-se como hidratado. Fato marcante é observado com a variação entálpica ao longo da série. Porém, ambas têm o mesmo comportamento, ou seja, os valores de entalpia decrescem do lantânio ao gadolínio para ter comportamento inverso até o itérbio.

A combinação destes quatro valores de entalpias conduzem aos valores de $\Delta_r H_m^\circ$, que crescem do lantânio até o neodímio, para diminuir até o gadolínio e aumentar até o final da série.

Os valores de $\Delta_f H_m^\circ$ que estão na Tabela 12 mostram um comportamento que pode ser considerado como o inverso daquele observado com $\Delta_r H_m^\circ$.

Estas variações de propriedades com a série lantanídi-

ca sugerem que uma vez obtida uma grandeza, esta normalmente pode correlacionar com o número atômico. No nosso caso, a intenção é buscar correlações onde estão envolvidas as entalpias dos vários processos.

Na revisão bibliográfica que trata dos dados termoquímicos de lantanídicos [95, 96], encontramos várias correlações, onde na maioria dos casos, os gráficos de entalpias em função do número atômico, mostram os mais variados comportamentos. Busca-se nestas correlações quase que sempre as entalpias de formação de complexos em fase aquosa, cujos ligantes envolvidos na formação dos complexos dão características de contornos às curvas. A quebra da propriedade próxima ao gadolínio nem sempre é observada.

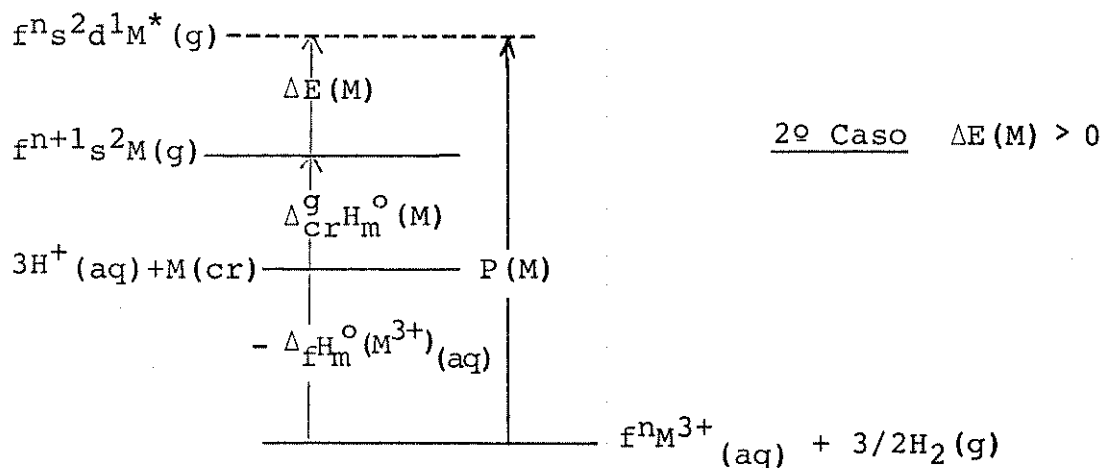
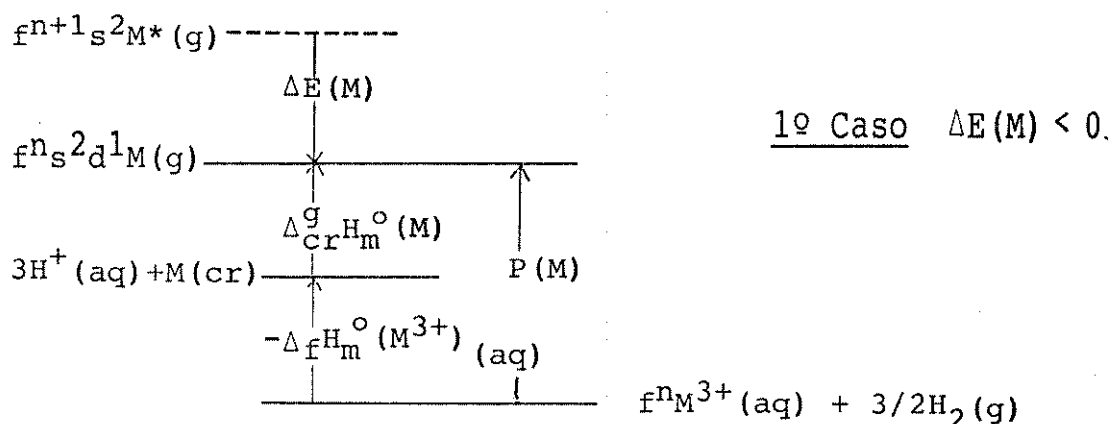
Em meio não aquoso, a complexação dos cátions lantanídicos, seguido através de titulação calorimétrica, mostra que há formação de par iônico lantanídico-haleta (nitrato), com pronunciada quebra do gadolínio [26].

No uso de correlações são também empregadas a variação de entropia, estabilização de campo cristalino e a função empírica $P(M)$ [97, 98]. Este valor pode ser obtido pela diferença entre a energia mais baixa na configuração f^n do íon $M^{3+}(aq)$ e a energia mais baixa na configuração $f^n s^2 d$ para átomos gasosos. De tal maneira que essa diferença de energia não envolve a variação do número de elétrons f ao longo da série; envolvendo somente a energia de ionização necessária para remover os três elétrons dos orbitais $s^2 d^1$ dos átomos em fase gasosa e também a energia liberada quando os íons M^{3+} no estado gasoso é hidratado em solução para formar em meio aquoso, $M^{3+}(aq)$. Assim, a função $P(M)$ pode ser expressada através da equação abaixo:

$$P(M) = \Delta_{Cr}^g H_m^o(M) + \Delta_f H_m^o(M^{3+})(aq) + \Delta E(M) \quad (\text{Eq. 5})$$

onde, $\Delta_{\text{CrH}_m}^g$ e $\Delta_{\text{fH}_m}^{\circ}(\text{M}^{3+})_{\text{(aq)}}$ são as entalpias padrão molar de sublimação do metal e formação dos cátions trivalentes em meio aquoso, respectivamente, enquanto $\Delta E(\text{M})$ é a energia promocional efetiva. Estes níveis de energia podem ser representados pelo Esquema II [97].

ESQUEMA II



Assim, para a Equação 5 temos:

1º Caso: $\Delta E(\text{M}) < 0$

$$P(\text{M}) = \Delta_{\text{CrH}_m}^g(\text{M}) - \Delta_{\text{fH}_m}^{\circ}(\text{M}^{3+})_{\text{(aq)}}$$

2º Caso: $\Delta E(M) > 0$

$$P(M) = \Delta_{Cr}^g H_m^o(M) - \Delta_f H_m^o(M^{3+})_{(aq)} + \Delta E(M)$$

Na Tabela 14 estão listados os valores de $\Delta_{Cr}^g H_m^o$, $\Delta E(M)$ e $\Delta_f H_m^o(M^{3+})_{(aq)}$ necessários para calcularmos os valores de $P(M)$ através da Equação 5. Como se observa os valores de $P(M)$ mostrados na Tabela 14, decrescem do lantânio até o gadolínio, para daí aumentar progressivamente até o lutécio. Como mostra a Figura 14, $P(M)$ versus número atômico, este tipo de comportamento foi o mesmo encontrado através dos resultados experimentais das entalpias de dissolução de $LnCl_3 \cdot 6H_2O(cr)$, ($\Delta_1 H_m^o$), e $[Ln(thd)_3](cr)$, ($\Delta_5 H_m^o$), em $HCl \cdot 26,64H_2O(aq)$ cujos dados estão listados na Tabela 13.

Este mesmo comportamento foi encontrado previamente, quando tentou-se correlacionar os resultados termodinâmicos obtidos da titulação calorimétrica dos cátions lantanídicos com haletos em N,N-dimetilacetamida [26].

A interpretação para esta quebra do gadolínio deve estar relacionada aos efeitos eletrônicos e à variação no número de coordenação que apresentam os lantanídeos [2, 96].

4.9. Entalpia Padrão Molar de Sublimação dos Quelatos

O conhecimento das entalpias de sublimação dos compostos é muito importante para que se possa obter informações sobre as entalpias de formação no estado gasoso. Neste estado, as forças intermoleculares são removidas de tal maneira que podemos calcular a energia da ligação coordenada. Alguns métodos têm sido utilizados para medir experimentalmente a entalpia de sublima

Tabela 14. Entalpia padrão molar de sublimação, entalpia padrão molar de formação dos cátions trivalentes aquosos e a diferença entre os níveis de energia eletrônicos dos átomos gasosos.

Metal	$\Delta_{\text{Cr}}^{\text{g}} \text{H}_{\text{m}}^{\circ} / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_{\text{f}}^{\text{H}} \text{H}_{\text{m}}^{\circ} [\text{M}^{\text{III}}] (\text{aq}) / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta E (\text{M}) / \text{kJmol}^{-1}$	$P (\text{M}) / \text{kJmol}^{-1}$
La	430,95	- 706,26	-171,54 $\pm$ 6	1137,21
Ce	422,58	- 694,96	- 56,98	1117,54
Pr	355,64	- 701,66	+ 50,21 $\pm$ 6	1107,51
Nd	327,61	- 696,22	+ 80,92	1104,75
Sm	206,69	- 686,59	+185,35	1078,63
Eu	177,40	- 605,01	+301,67	1084,08
Gd	397,48	- 681,99	-130,96	1079,47
Tb	388,69	- 687,85	+ 3,42	1079,96
Dy	290,37	- 697,47	+ 90,50	1078,34
Ho	300,83	- 708,77	+ 87,86 $\pm$ 6	1097,46
Er	317,15	- 709,19	+ 85,86	1112,20
Tm	230,12	- 702,49	+156,96	1089,57
Yb	152,30	- 674,46	+277,40	1104,16
Lu	427,60	- 697,47	-	1125,07

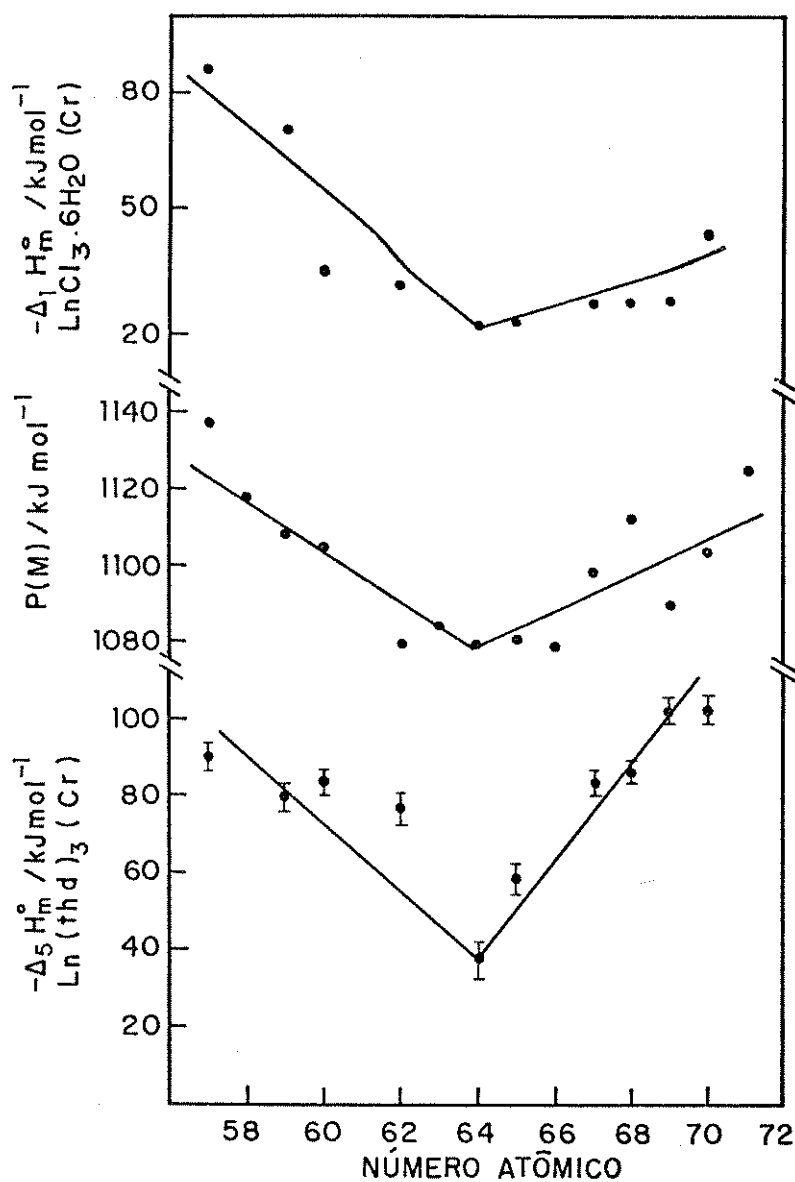
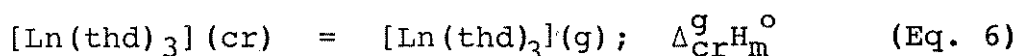


Figura 14. Gráfico de $\Delta_5 H_m^0[\text{Ln}(\text{thd})_3](\text{cr})$; $\Delta_1 H_m^0 \text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ e função de $P(\text{M})$ versus número atômico para a série de lantanídeos.

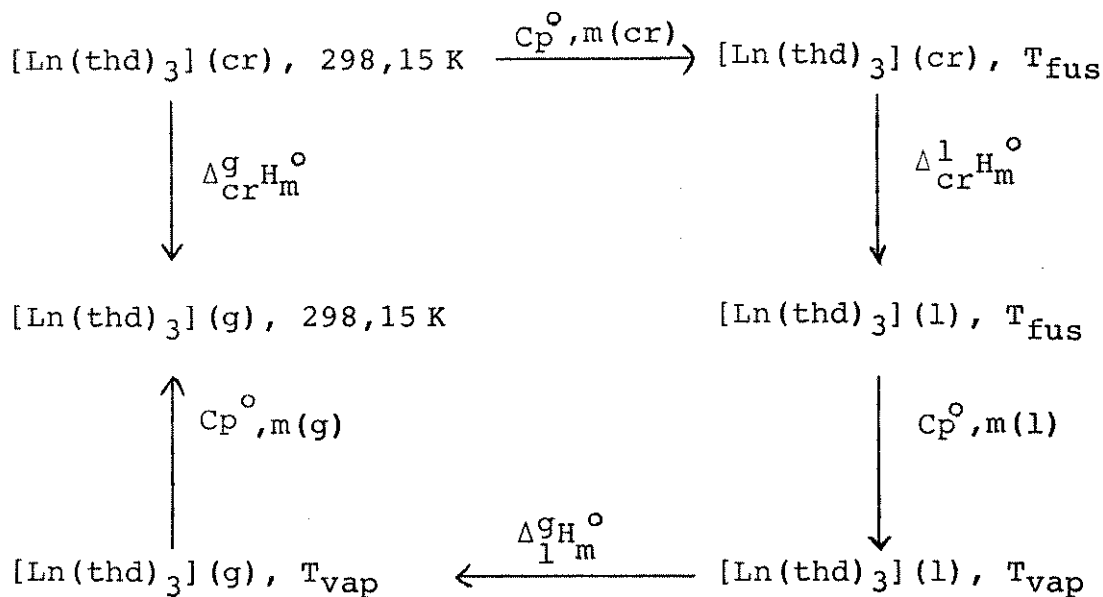
ção [9,10].

A entalpia padrão molar de sublimação para os quelatos foi obtida aqui a partir de medidas calorimétricas exploratórias diferenciais, dsc, e métodos estimativos, levando-se em consideração as determinações de capacidades caloríficas, entalpias de fusão e vaporização [44]. Assim, para esta determinação considera-se a transformação representada por:



cujo valor de sua entalpia padrão molar de sublimação foi determinada indiretamente através do seguinte ciclo termoquímico:

Ciclo II



onde, a partir do Ciclo II obtêm-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
\Delta_{\text{cr,m}}^{\text{g}} \text{H}_m^{\circ} [\text{Ln}(\text{thd})_3] (\text{cr}), 298,15 \text{ K} = & \int_{298,15 \text{ K}}^{T_{\text{fus}}} C_{\text{p},\text{m}}^{\circ}(\text{cr}) dT + \Delta_{\text{cr,m}}^{\text{l}} \text{H}_m^{\circ}(T_{\text{fus}}, \text{K}) + \\
& + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} C_{\text{p},\text{m}}^{\circ}(\text{l}) dT + \Delta_{\text{l,m}}^{\text{g}} \text{H}_m^{\circ}(T_{\text{vap}}, \text{K}) + \\
& + \int_{298,15 \text{ K}}^{T_{\text{vap}}} C_{\text{p},\text{m}}^{\circ}(\text{g}) dT \quad (\text{Eq. 7})
\end{aligned}$$

Os métodos de obtenção dos valores correspondentes aos parâmetros termodinâmicos, expressos na Equação 7, serão determinados em etapas, como mostraremos a seguir.

4.9.1. Entalpia padrão molar de fusão e vaporização dos quelatos

As entalpias padrão molar de fusão e vaporização dos quelatos foram obtidas através de medidas em um calorímetro exploratório diferencial, Du Pont 910, interfaciado ao computador Du Pont 9900, o qual nos dá informações das entalpias de fusão e vaporização diretamente, já que o valor do coeficiente de calibração padrão, do índio, foi determinado previamente para cada composto estudado [65]. As entalpias de vaporização dos quelatos foram determinadas aquecendo-se as substâncias após a temperatura de fusão até ocorrer o processo de vaporização. Nas Figuras 15 e 16 estão mostrados as curvas do índio, fusão e vaporização para o quelato $[\text{Ho}(\text{thd})_3](\text{cr})$. A Tabela 15 resume todos os valores de entalpias padrão molar de fusão e vaporização dos quela-

Sample: INDIO METALICO
Size: 3.4700 mg
Method: dsc-10C/min
Comment: fluxo de N2

DSC

File: A: INDIO00.01
Operator: Cassia
Run Date: 17-Apr-91 09:28

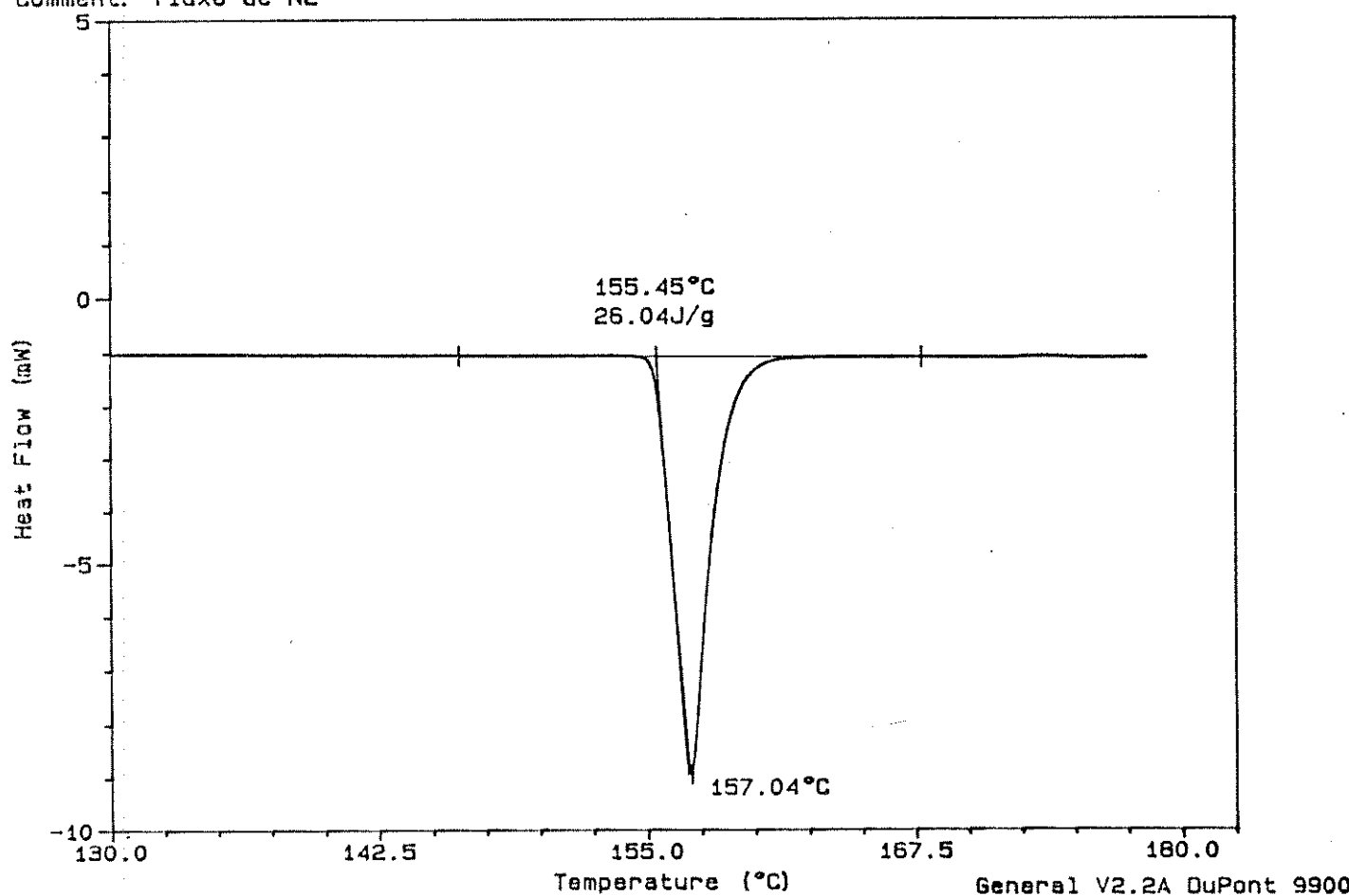


Figura 15. Curva de transição referente à fusão do índio metálico.

Sample: Ho(thd)3
Size: 4,5100 mg
Method: dsc-10 C/min
Comment: fluxo de N2

DSC

File: A: H0THD3.01
Operator: Cassia
Run Date: 22-Apr-91 15:39

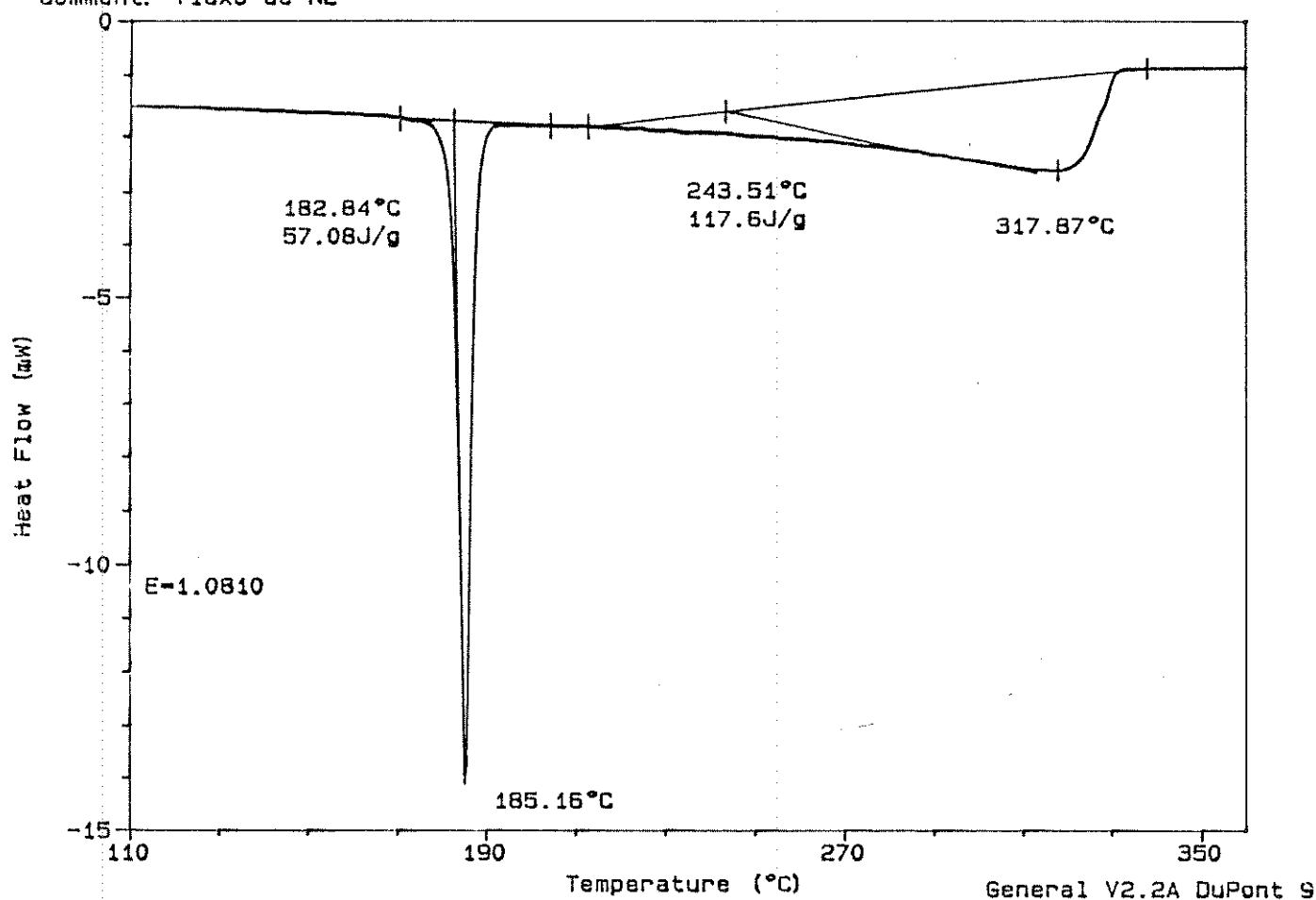


Figura 16. Curvas de transição para fusão e vaporização do $[\text{Ho}(\text{thd})_3](\text{cr})$.

Tabela 15. Entalpias padrão molar de fusão e vaporização e suas respectivas temperaturas.

$[\text{Ln}(\text{thd})_3]$	T_{fus}/K	$\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	T_{vap}/K	$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ/\text{kJmol}^{-1}$
La	518	$20,9 \pm 0,6$	551	$150,7 \pm 4,5$
Pr	489	$49,2 \pm 1,5$	542	$109,4 \pm 3,3$
Nd	488	$72,2 \pm 2,2$	539	$99,6 \pm 3,0$
Sm	469	$65,4 \pm 2,0$	578	$77,8 \pm 2,3$
Gd	454	$85,6 \pm 2,6$	580	$76,7 \pm 2,3$
Tb	451	$38,0 \pm 1,1$	578	$74,9 \pm 2,3$
Ho	456	$41,2 \pm 1,2$	517	$85,7 \pm 2,6$
Er	453	$47,4 \pm 1,42$	587	$53,7 \pm 1,6$
Tm	442	$43,1 \pm 1,3$	528	$85,0 \pm 2,6$
Yb	438	$39,9 \pm 1,2$	503	$79,6 \pm 2,4$

tos nas temperaturas de fusão e vaporização, respectivamente.

4.9.2. Capacidades caloríficas padrão molares dos quelatos em fase sólida e líquida

Os cálculos das capacidades caloríficas padrão em fase sólida e líquida dos quelatos lantanídicos foram feitos segundo o método proposto por O'Neill [66], onde obtém-se como resultado das medidas efetuadas, curvas semelhantes às ilustradas na Figura 17.

Em uma determinada temperatura T, mostrada na Figura 17, aplicam-se as seguintes expressões:

$$EY = mC_p \frac{dT}{dt} \quad e \quad (Eq. 8)$$

$$EY' = m'C_p' \frac{dT}{dt} \quad (Eq. 9)$$

onde,

E = fator de calibração do aparelho

Y e Y' = deslocamentos térmicos observados para a amostra e a safira, respectivamente.

m e m' = massa da amostra e da safira, respectivamente.

Cp e Cp' = capacidade calorífica da amostra e da safira, respectivamente.

dT/dt = taxa de aquecimento.

Dividindo a Equação 8 pela Equação 9 e rearranjando seus termos, temos:

$$C_p(\text{amostra}) = \frac{m'(\text{safira}) \times y(\text{amostra})}{m(\text{amostra}) \times y'(\text{safira})} \times C_p'(\text{safira}) \quad (Eq. 10)$$

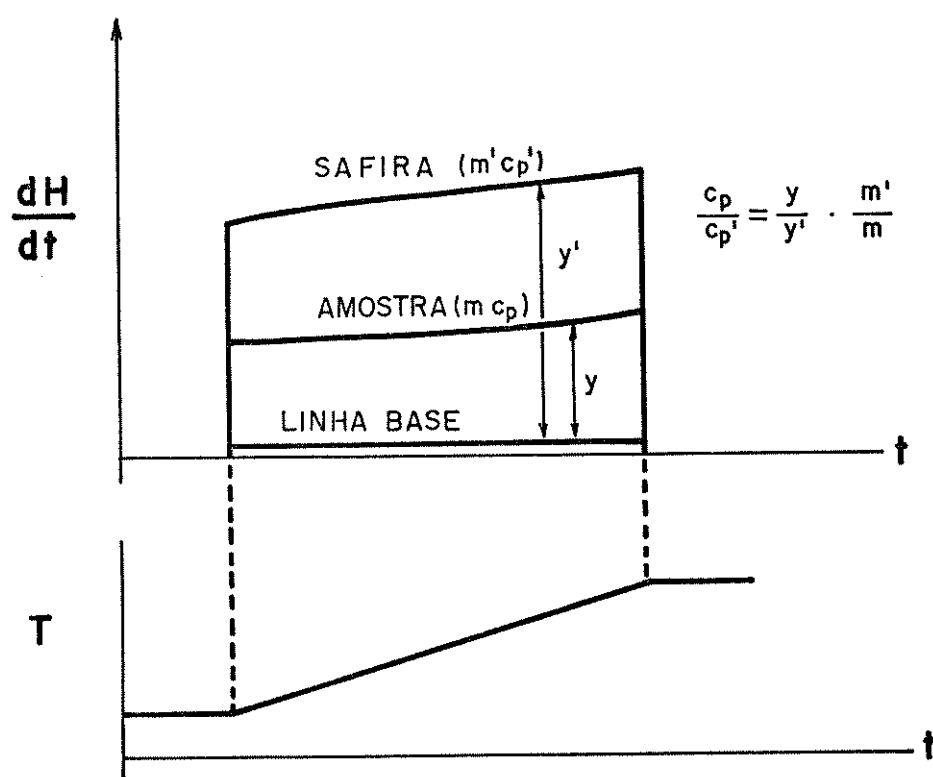


Figura 17. Esquema representativo para cálculo de C_p°,m sólido e líquido pelo método de O'Neill.

Nas Figuras 18 e 19 estão mostradas as curvas referentes às capacidades caloríficas em fase sólida e em fase líquida respectivamente, obtidas para panela vazia, safira e para a amostra, onde, no caso, estamos exemplificando com o quelato de hól-mio. Os deslocamentos térmicos referentes à safira e à amostra, Y e Y', respectivamente, foram obtidos fazendo-se a subtração entre estes deslocamentos e o deslocamento da linha base referente à panela vazia [65]. Para cada amostra efetuamos de três a quatro medidas, tanto na fase sólida como em fase líquida.

Os cálculos para determinações de calores específicos em fase sólida e líquida foram feitos através das seguintes expressões [65]:

$$E = \frac{C_p H_r m}{60 \Delta q_s \Delta y} \quad (\text{Eq. 11})$$

onde,

E = coeficiente de calibração da cela à temperatura de interesse dado em mw/mv.

C_p = capacidade de calor da safira na temperatura de interesse em J/g grau.

H_r = velocidade de aquecimento em °C/min.

m = massa da amostra em mg.

Δq_s = escala do eixo do y em mv/cm.

Δy = diferença entre o eixo do y da safira e a curva da panela vazia na temperatura de interesse em cm.

Os valores correspondentes à capacidade calorífica padrão da safira, C_p^o, é tabelado [65] e para valores de temperaturas intermediárias, são obtidas através de interpolação.

Sample: Ho(Thd)3
Size: 3.0100 mg
Method: cp2 3°C/min
Comment: fluxo de N2 CP-SOLIDO

DSC

File: A: HO (THD) 3.10
Operator: Cassia
Run Date: 15-May-91 15:55

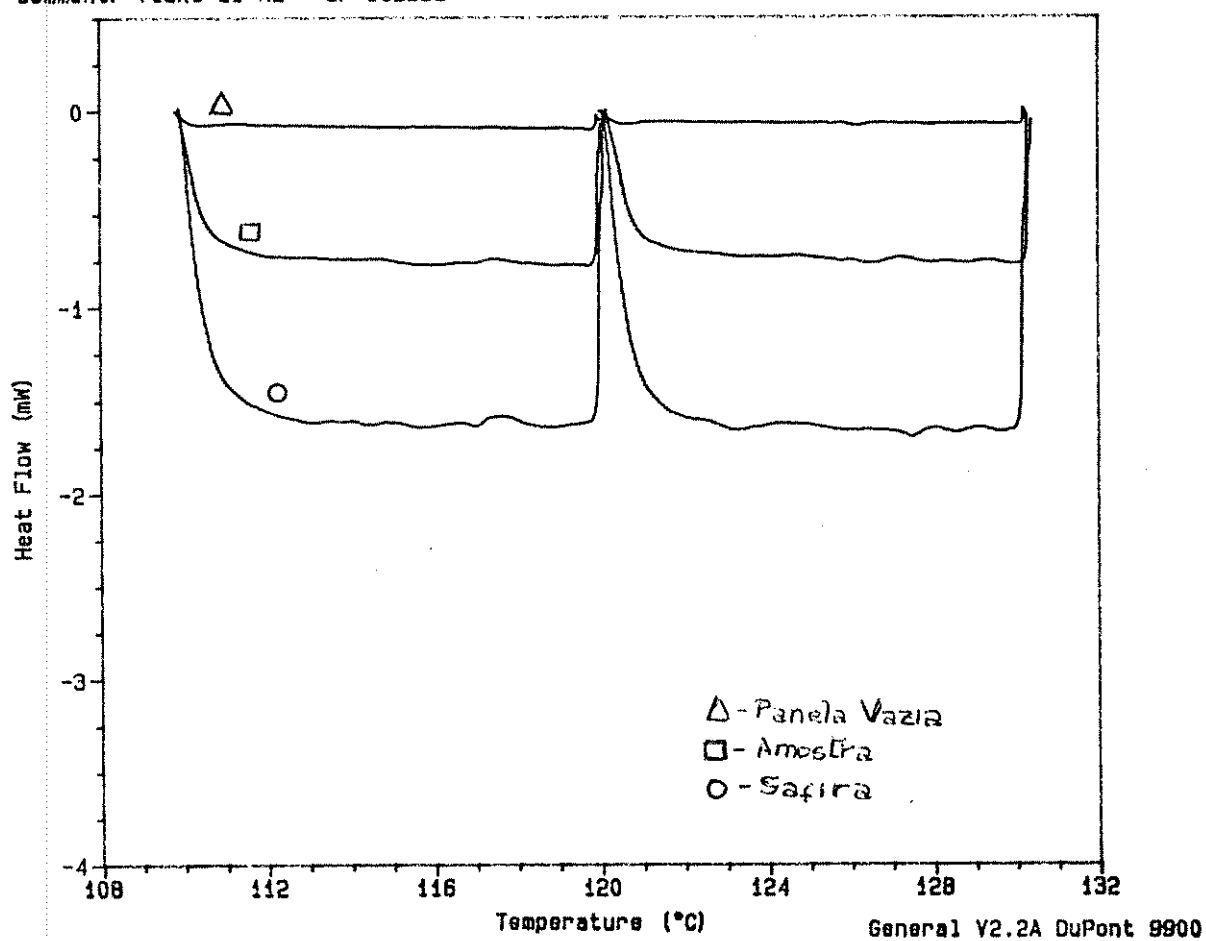


Figura 18. Determinação de C_p^o , $m(cr)$ em fase sólida.

Sample: Ho (Thd) 3
Size: 3.0100 mg
Method: cp4 3°C/min
Comment: fluxo de N2 CP-LIQUIDO

DSC

File: A: HO (THD) 3.13
Operator: Cassia
Run Date: 15-May-91 16:24

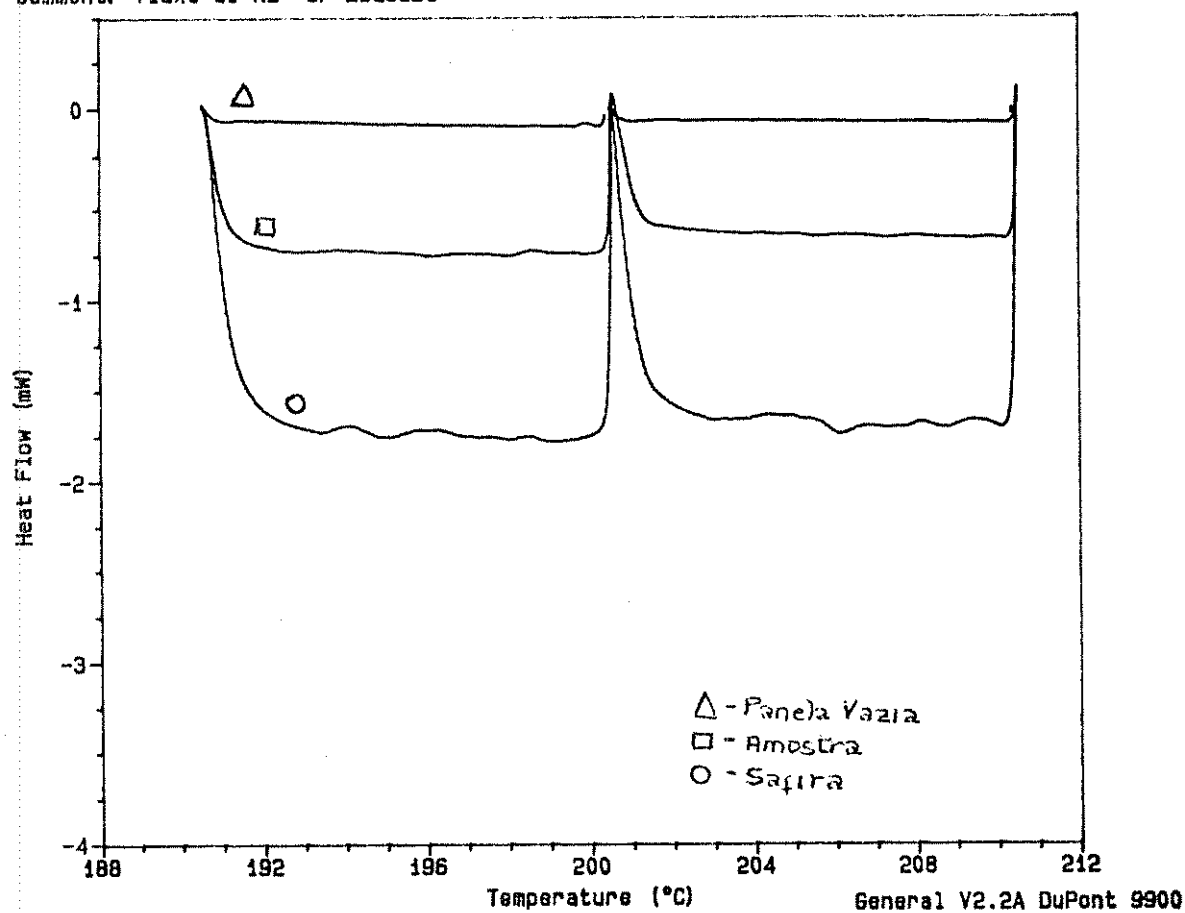


Figura 19. Determinação de C_p^0 , m(l) em fase líquida.

Para o quelato de h6lmio, todos os valores do coeficiente de calibra76o determinados pela Equa76o 9 est6o listados na Tabela 16 e 17 para a fase s6lida e l6quida, respectivamente.

Uma vez conhecidos os valores m6dios dos coeficientes de calibra76o, os c6lculos das capacidades calor6ficas em fase s6lida e l6quida para o quelato de h6lmio, foram obtidos segundo a express6o abaixo:

$$C_p = \left[\frac{60E\Delta q_s}{H_r} \right] \frac{\Delta y'}{m} \quad (\text{Eq. 12})$$

onde,

C_p = capacidade de calor da amostra na temperatura de interesse em J/g grau.

E = coeficiente de calibra76o da cela 6 temperatura de interesse dado em mw/mv.

Δq_s = escala do eixo do y em mv/cm.

H_r = velocidade de aquecimento em 6C/min.

$\Delta y'$ = diferen76a entre o eixo do y, da amostra e a curva da panela vazia na temperatura de interesse em cm.

m' = massa da amostra em mg.

Nas Tabelas 18 e 19 encontram-se os valores das capacidades calor6ficas m6dias padr6o para o quelato de h6lmio, obtidos atrav6s das Figuras 18 e 19 e das Equa76es 11 e 12. No Ap6ndice C apresentamos os resultados experimentais de todos os outros calores espec6ficos em estado s6lido e l6quido dos quelatos lantan6dicos por n6s estudados.

4.9.3. Capacidade calorífica padrão dos quelatos em fase gasosa

Devido à impossibilidade de se determinar experimentalmente as capacidades caloríficas dos quelatos em fase gasosa, os seus valores foram estimados pelo método de Janz [99]. Este método de cálculo considera que a substância comporta-se como gás ideal e baseia-se em dados da termodinâmica estatística e dados espectroscópicos. Usando-se para isso as frequências de vibração generalizadas para os modos de estiramento (ν) e deformação (δ) de cada ligação existente na molécula.

O método de Dobratz [100] utiliza uma equação genérica para relacionar $C_p^{\circ},m(g)$ em função da temperatura absoluta, na seguinte expressão:

$$C_p^{\circ},m(g) = a_i + b_i T + c_i T^2 \quad (\text{Eq. 13})$$

onde as constantes a_i , b_i e c_i são determinadas através das frequências generalizadas de vibração com base na seguinte equação:

$$C_p^{\circ},m(g) = 4R + \frac{aR}{2} + \sum q_i C_{\nu i} + \left(\frac{3n-6-a-\sum q_i}{\sum q_i} \right) \sum q_i C_{\delta i} \quad (\text{Eq. 14})$$

onde,

R = constante universal dos gases ($1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

a = número de ligações carbono-carbono que permite rotação livre.

q_i = número de um dado tipo de ligação química.

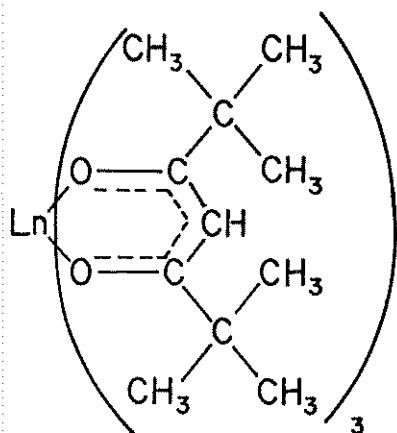
n = número total de átomos na molécula.

C_{ν} e $C_{\delta i}$ = contribuições vibracionais generalizadas das funções de Einstein para os modos de estiramentos e deformações.

Σq = soma de todos os tipos de ligações.

Essas correlações foram tabeladas por Dobratz [100] e compiladas por Janz [99]. A Tabela 20 mostra parte dessa tabela com os dados necessários para o cálculo da capacidade calorífica do quelato na fase gasosa, $C_p^{\circ}, m(g)$.

Considerando o quelato $Ln(thd)_3$ onde o ligante apresenta alta deslocalização eletrônica entre os átomos de oxigênios e carbonos, comportando-se como um anel aromático [10], temos:



$$a = 24$$

$$n = 97$$

$$C-C = 24$$

$$C=C = 6$$

$$C=O = 6$$

$$C-H = 57$$

$$M-O = 6$$

$$\Sigma q = 99$$

Assim, para o termo $(\frac{3n-6-a-\Sigma q_i}{\Sigma q_i}) = Q$, da Equação 13, obtém-se $Q = 1,64$. Usando-se a Tabela 20, pode-se construir a Tabela 21 para os quelatos estudados.

Somando-se os termos $\Sigma q_i C_v$ e $Q \Sigma q_i C_\delta$, apresentados na Tabela 21 referente às colunas a_i , b_i e c_i e usando-se as equações 13 e 14, tem-se:

$$C_p^{\circ}, m(g) = 4R + 12R - 138,36 + 1.158,09 \times 10^{-3}T - 505,83 \times 10^{-6}T^2 \quad (\text{Eq. 14})$$

e, sendo $R = 1,987 \text{ calmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$, temos:

Tabela 20. Freqüências generalizadas das ligações e constantes para determinação das funções de Einstein; $C_p(i) = a_i + b_i T + c_i T^2$.

Ligação	Contribuições de Estiramento (ν)				Contribuições de Deformações (δ)			
	Nº de onda (cm^{-1})	a_i	$b_i \times 10^3$	$c_i \times 10^6$	Nº de onda (cm^{-1})	a_i	$b_i \times 10^3$	$c_i \times 10^6$
C—C	990	-1,090	6,000	-3,441	390	0,730	3,414	-2,577
C=C	1620	-0,432	1,233	0,935	845	-1,140	7,254	-4,936
C=O	1700	-0,324	0,724	1,308	390	0,730	3,414	-2,577
C—H	2920	0,229	-1,224	1,658	1320	-0,938	3,900	-1,342
C—M	3420	0,150	-0,810	1,055	1150	-1,135	5,363	-2,740

Tabela 21. Dados para cálculo de $C_p^0, m(g)$ dos quelatos de thd-lan
tanídicos.

Ligação	q	Q	Contribuições C_v		
			a_i	$b_i \times 10^3$	$c_i \times 10^6$
C-C	24	-	- 26,160	144,000	- 82,584
C=C	6	-	- 2,592	7,398	5,610
C=O	6	-	- 1,944	4,344	7,848
C-H	57	-	13,053	-69,768	94,506
M-O	6	-	0,900	- 4,860	6,330
		$\Sigma q_i C_v$	- 16,743	81,114	31,710

Ligação	q	Q	Contribuições C_δ		
			a_i	$b_i \times 10^3$	$c_i \times 10^6$
C-C	24	1,64	28,733	134,375	-101,431
C=C	6	1,64	- 11,218	71,379	- 48,570
C=O	6	1,64	7,183	33,594	- 22,358
C-H	57	1,64	- 87,684	364,572	-125,450
M-O	6	1,64	- 11,168	52,772	- 26,962
		$\Sigma q_i C_\delta$	- 74,154	656,692	-327,771
		$Q \Sigma q_i C_\delta$	-121,613	1076,975	-537,544

$$C_p^{\circ},m(g) = -106,57 + 1.158,09 \times 10^{-3}T - 505,83 \times 10^{-6}T^2$$

(Eq. 15)

Assim, na equação acima, tem-se a relação entre a capacidade calorífica do quelato na forma gasosa e a temperatura absoluta, que para cálculos em unidades S.I. ($\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$), temos a Equação 15 na seguinte forma:

$$C_p^{\circ},m(g) = -45,00 \times 10^{-2} + 48,50 \times 10^{-4}T - 21,20 \times 10^{-7}T^2$$

(Eq. 16)

Finalmente, usando-se então a Equação 16 e substituindo-se os valores de temperatura na faixa entre 298,15 K até a vaporização do quelato de hólmio, calculou-se os valores das capacidades caloríficas para o referido quelato em fase gasosa, cujos valores estão listados na Tabela 22. No Apêndice C encontram-se todos os valores de $C_p^{\circ},m(g)$ para os demais quelatos por nós determinados.

Tabela 22. Capacidade calorífica padrão para $[\text{Ho}(\text{thd})_3]$ em fase gasosa.

T/K	$C_p^{\circ},m(g) / \text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
298,15	0,807
463,00	1,341
493,00	1,426
503,00	1,453
516,66	1,490
$C_p^{\circ},m(g) = 1,47 \pm 0,11 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$	

Uma vez obtidas as entalpias padrão molar de fusão, en talpias padrão molar de vaporização e as capacidades caloríficas padrão molar em fase sólida, líquida e gasosa para os quelatos de lantanídeos, apresentados na Tabela 23 e substituindo-se estes valores para cada quelato na Equação 7, nos permite calcular os valores de entalpias padrão molar de sublimação para os quelatos estudados, conforme mostra a Tabela 23.

Os valores das capacidades caloríficas nos estados sólido, líquido e gasoso apresentados na Tabela 23, observamos que são muitos próximos e que não têm uma periodicidade ao longo da sé-rie lantanídica, tanto que, o valor médio para cada capacidade calorífica da série são iguais. As entalpias padrão molar de fusão e sublimação dos quelatos crescem do lantânio ao gadolínio, para em seguida diminuir até o itérbio, enquanto que as entalpias de vaporização diminuem de maneira irregular do lantânio ao itérbio sem qualquer mudança de comportamento na vizinhança do gadolínio. Os valores de entalpias de vaporização determinados aqui, estão muito próximos daqueles determinados por pressão de vapor [9], o que, de certa forma, é gratificante, uma vez que os dados obtidos experimentalmente foram obtidos por dsc. Estes dados, até certo ponto, contrariam as observações de literatura que são pouco animadoras quanto ao uso desta técnica. Para o quelato $[La(thd)_3](cr)$ obtivemos o valor de entalpia padrão molar de vaporização de $150,7 \pm 4,5 \text{ kJmol}^{-1}$, cujo valor não encontra-se publicado até o presente momento.

Na Tabela 23 também foram adicionados os valores de literatura referentes a entalpias padrão molar de vaporização e entalpias padrão molar de sublimação. Estes valores listados mostram que existe uma concordância com as determinações feitas por dsc. Observa-se que esta concordância é maior com os valores de

Tabela 23. Capacidade calorífica padrão dos quelatos em fases sólida, líquida e gasosa, entalpias padrão molar de fusão e vaporização e entalpias padrão molar de sublimação.

[Ln(thd) ₃]	$\frac{C_{p,m}(cr)}{kJmol^{-1}grau^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}(l)}{kJmol^{-1}grau^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}(g)}{kJmol^{-1}grau^{-1}}$	$\frac{\Delta_l^1 H_m^o}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\Delta_l^1 H_m^o}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\Delta_l^1 H_m^o}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\Delta_l^1 H_m^o}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\Delta_l^1 H_m^o}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\Delta_l^1 H_m^o}{kJmol^{-1}}$
La	1,32 ± 0,01	1,00 ± 0,01	1,34 ± 0,08	20,9 ± 0,6	150,7 ± 4,5	-	156,0 ± 4,6	143,55	
Pr	1,51 ± 0,01	1,12 ± 0,04	1,39 ± 0,09	49,2 ± 1,5	109,4 ± 3,3	109,20	163,0 ± 3,6	165,35	
Nd	1,20 ± 0,01	1,22 ± 0,01	1,31 ± 0,08	72,2 ± 2,2	99,6 ± 3,0	99,12	159,1 ± 3,4	154,41	
Sm	1,37 ± 0,01	1,66 ± 0,01	1,46 ± 0,11	65,4 ± 2,0	77,8 ± 2,3	88,78	149,7 ± 3,1	150,62	
Gd	1,22 ± 0,01	1,44 ± 0,01	1,31 ± 0,11	85,6 ± 2,6	76,7 ± 2,3	90,17	166,1 ± 3,5	161,29	
Tb	1,56 ± 0,05	1,54 ± 0,09	1,46 ± 0,11	38,0 ± 1,1	74,9 ± 2,3	87,03	138,4 ± 2,6	141,46	
Ho	1,38 ± 0,03	1,16 ± 0,01	1,30 ± 0,06	41,2 ± 1,2	85,7 ± 2,6	84,60	131,0 ± 2,9	131,38	
Er	1,36 ± 0,02	1,82 ± 0,01	1,47 ± 0,11	47,4 ± 1,4	53,7 ± 1,6	85,73	130,8 ± 2,2	133,18	
Tm	1,28 ± 0,01	1,37 ± 0,01	1,30 ± 0,06	43,1 ± 1,3	85,0 ± 2,6	84,06	131,3 ± 2,9	131,34	
Yb	1,36 ± 0,01	1,35 ± 0,01	1,30 ± 0,05	39,9 ± 1,2	79,6 ± 2,4	82,84	131,1 ± 2,7	133,30	

^a Medidas efetuadas em aparelho de pressão de vapor [9].

entalpia padrão molar de sublimação, muito embora, os dados de literatura não indicam os desvios das medidas efetuadas.

4.10. Entalpia Padrão Molar de Formação do Quelato em Fase Gasosa

Uma vez conhecidas as entalpias padrão molar de formação em fase sólida e as entalpias padrão molar de sublimação para os quelatos lantanídicos, pode-se calcular as entalpias padrão molar em fase gasosa, $\Delta_f H_m^\circ(g)$, através da expressão:

$$\Delta_f H_m^\circ\{[Ln(thd)_3], (g)\} = \Delta_f H_m^\circ\{[Ln(thd)_3], (cr)\} + \Delta_{cr}^g H_m^\circ[Ln(thd)_3] \quad (\text{Eq. 17})$$

Estes valores de entalpias estão listados nas Tabelas 13 e 23, respectivamente e a aplicação destes dados à Equação 17 permite o cálculo das entalpias padrão molar de formação dos quelatos em fase gasosa, que são adicionados na Tabela 24.

Pelos dados apresentados na Tabela 24 observamos um comportamento semelhante na vizinhança do gadolínio, ocorrendo pequenas diferenças entre os elementos, mas com uma clara tendência de diminuição ao longo da série lantanídica, onde ocorre a diminuição do raio do cátion.

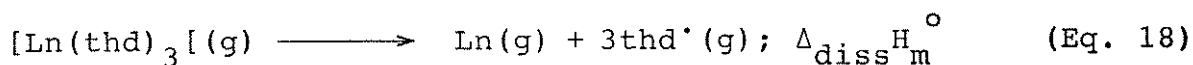
Como já foi comentado, os dados apresentados na Tabela 12 mostram que $\Delta_f H_m^\circ$ decrescem com o número atômico do elemento. Da mesma forma, $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ crescem até o gadolínio para decrescer com o número atômico. Como $\Delta_f H_m^\circ(g)$ resulta da combinação destes dados, logo o seu comportamento fica de difícil análise ao longo da série, porém, observa-se uma leve tendência em decréscimo com o aumento do número atômico.

Tabela 24. Entalpias padrão molar de formação em estado gasoso.

$[\text{Ln}(\text{thd})_3]$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})/\text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_{\text{Cr}}^g H_m^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})/\text{kJmol}^{-1}$
La	$-2442,7 \pm 11,8$	$156,0 \pm 4,6$	$-2286,7 \pm 12,7$
Pr	$-2434,8 \pm 11,8$	$163,9 \pm 3,6$	$-2270,9 \pm 12,3$
Nd	$-2376,0 \pm 11,7$	$159,1 \pm 3,4$	$-2216,9 \pm 12,2$
Sm	$-2387,8 \pm 11,8$	$149,7 \pm 3,1$	$-2238,1 \pm 12,2$
Gd	$-2413,3 \pm 11,7$	$166,1 \pm 3,5$	$-2247,2 \pm 12,2$
Tb	$-2388,3 \pm 11,8$	$138,4 \pm 2,6$	$-2249,9 \pm 12,1$
Ho	$-2385,3 \pm 11,8$	$131,0 \pm 2,9$	$-2254,3 \pm 12,2$
Er	$-2378,8 \pm 11,8$	$130,8 \pm 2,2$	$-2248,0 \pm 12,0$
Tm	$-2346,8 \pm 11,8$	$131,3 \pm 2,9$	$-2215,5 \pm 12,2$
Yb	$-2351,0 \pm 11,8$	$131,1 \pm 2,7$	$-2219,9 \pm 12,1$

4.11. Entalpia Padrão Molar Média de Dissociação da Ligação Lantanídeo-Oxigênio

Considerando a reação de dissociação homolítica das moléculas gasosas em átomos metálicos e radicais, para os quelatos $[\text{Ln}(\text{thd})_3](\text{g})$, podemos calcular as entalpias padrão molar de dissociação, $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}_m^0}[\text{Ln}(\text{thd})_3](\text{g})$, a partir da seguinte reação:



onde,

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{diss}}^{\text{H}_m^0}[\text{Ln}(\text{thd})_3](\text{g}) &= \Delta_f^{\text{H}_m^0}(\text{Ln}, \text{g}) + 3\Delta_f^{\text{H}_m^0}(\text{thd}^{\cdot}, \text{g}) - \\ &\quad - \Delta_f^{\text{H}_m^0}[\text{Ln}(\text{thd})_3](\text{g}) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 19})$$

Com o conhecimento das entalpias padrão molar de dissociação dos quelatos em fase gasosa, $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}_m^0}$, quel, g, e como os átomos de oxigênio nos quelatos são equivalentes [10], os valores de $\langle D \rangle(\text{Ln}-\text{O}, \text{quel}, \text{g})$ podem ser calculados através da expressão:

$$\langle D \rangle(\text{Ln}-\text{O}, \text{quel}, \text{g}) = \Delta_{\text{diss}}^{\text{H}_m^0}, \text{quel}, \text{g} / 2n \quad (\text{Eq. 20})$$

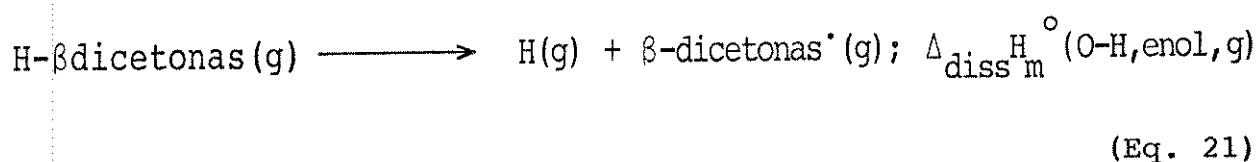
onde,

$2n$ = número de coordenação do lantanídeo no quelato.

Entretanto, para calcularmos o valor de $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}_m^0}$, quel, g, como mostra a Equação 19, precisamos conhecer a entalpia padrão molar de formação do radical, $\Delta_f^{\text{H}_m^0}(\text{thd}^{\cdot}, \text{g})$, uma vez que

são conhecidas as entalpias de atomização dos elementos, listados na Tabela 12 [10, 91, 92] e as entalpias padrão molar de formação dos quelatos no estado gasoso por nós determinados, conforme vimos na Tabela 24.

Considerando a reação de dissociação homolítica no estado gasoso, podemos calcular a entalpia padrão molar de dissociação do hidrogênio enólico, derivado do ligante, que provém do rompimento homolítico da ligação O-H, representada aqui por $\langle D \rangle$ (O-H, enol, g), para as β -dicetonas, através da equação:



assim,

$$\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}}(\text{O-H, enol, g}) = \Delta_{\text{f}}^{\text{H}}(\text{H, g}) + \Delta_{\text{f}}^{\text{H}}(\beta\text{-dicetonas}^{\cdot}, \text{g}) - \Delta_{\text{f}}^{\text{H}}(\text{H-}\beta\text{dicetonas, g})$$

(Eq. 22)

$\langle D \rangle$ (O-H, enol, g) corresponde à entalpia molar de dissociação do hidrogênio enólico. Onde substituindo-se na Equação 22 temos:

$$\langle D \rangle (\text{O-H, enol, g}) = \Delta_{\text{f}}^{\text{H}}(\text{H, g}) + \Delta_{\text{f}}^{\text{H}}(\beta\text{-dicetonas}^{\cdot}, \text{g}) - \Delta_{\text{f}}^{\text{H}}(\text{H-}\beta\text{dicetonas, g})$$

(Eq. 23)

Os valores das entalpias padrão molar de dissociação para o hidrogênio enólico, $\langle D \rangle$ (O-H), das β -dicetonas são estimadas. Irving e Ribeiro da Silva [94] estimaram a entalpia padrão

molar de dissociação para H- β -dicetona como sendo $\langle D \rangle (\text{O-H, enol}) = 418 \pm 20 \text{ kJmol}^{-1}$, onde este valor pode ser usado genericamente para qualquer β -dicetona. Na literatura existe outra determinação para $\langle D \rangle (\text{O-H, enol}) = 365 \text{ kJmol}^{-1}$, estimado por Later, Cavell e Pilcher [94]. Os autores compararam este valor como sendo próximo ao $\langle D \rangle (\text{C}_6\text{H}_5\text{O-H}) = 352 \text{ kJmol}^{-1}$. Porém, devido a uma deslocalização eletrônica mais intensa no anel do fenol, o que deve apresentar um valor menor. Posteriormente, Cavell e colaboradores [94] sugeriram para $\langle D \rangle (\text{O-H, enol}) = 400 \pm 20 \text{ kJmol}^{-1}$. Este valor foi justificado pelo fato de que, no caso das β -dicetonas, cujas formas enólicas facilitam na estabilização da deslocalização eletrônica e também a ligação do hidrogênio intramolecular. Para o nosso cálculo vamos considerar o valor de $\langle D \rangle (\text{O-H, enol, g})$ como sendo $400 \pm 20 \text{ kJmol}^{-1}$.

Assim, como todas as entalpias de formação dos componentes da Equação 23 são conhecidas, como mostra a Tabela 13, exceto $\Delta_f H_m^\circ (\text{thd}^\bullet, \text{g})$, que reescrevendo a Equação 23 em função do radical temos:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\circ (\text{thd}^\bullet, \text{g}) = & \langle D \rangle (\text{O-H, enol, g}) + \Delta_f H_m^\circ (\text{Hthd, g}) - \\ & - \Delta_f H_m^\circ (\text{H, g}) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 24})$$

Desta forma, combinando a Equação 24 com a Equação 19, pela substituição da expressão de $\Delta_f H_m^\circ (\text{thd}^\bullet, \text{g})$, chega-se à expressão geral:

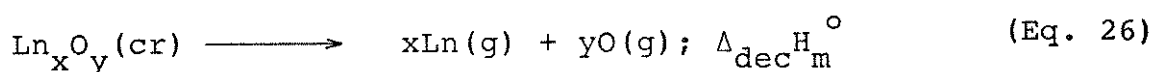
$$\begin{aligned} \Delta_{\text{diss}} H_m^\circ [\text{Ln}(\text{thd})_3] (\text{g}) = & \Delta_f H_m^\circ (\text{Ln, g}) + 3 \langle D \rangle (\text{O-H, enol, g}) + 3 \Delta_f H_m^\circ (\text{Hthd, g}) - \\ & - 3 \Delta_f H_m^\circ (\text{H, g}) - \Delta_f H_m^\circ [\text{Ln}(\text{thd})_3] (\text{g}) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 25})$$

Os valores de $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}_m^{\circ}}[\text{Ln}(\text{thd})_3](\text{g})$ bem como os valores encontrados de $\langle D \rangle(\text{Ln-O, quel, g})$ calculados pelas Equações 25 e 20, respectivamente, estão listados na Tabela 25.

Pelos dados apresentados na Tabela 25, observamos que as entalpias padrão molar de dissociação dos quelatos em fase gasosa, bem como as entalpias médias de ligação lantanídeo-oxigênio, decrescem com o raio do cátion, mostrando uma pequena variação de discontinuidade ao longo da série lantanídica [95, 96].

O gráfico da Figura 20, $\langle D \rangle(\text{Ln-O, quel, g})$, em função do número atômico, mostra uma tendência à formação do W de simetria inclinada [96] com a nítida diferenciação no gadolínio.

Como foi proposto anteriormente [10] para vários compostos de β -dicetonas, os valores quase constantes para $\langle D \rangle(\text{M-O, quel, g})$, sugere-se que o envolvimento do metal no quelato, tornando-o totalmente oxigenado, como no óxido metálico. Neste caso, acredita-se que as ligações lantanídeo-oxigênio no quelato de β -dicetonas são semelhantes às correspondentes ligações nos óxidos cristalinos como estruturas poliméricas. Assim, uma correlação linear entre $\langle D \rangle(\text{Ln-O, quel, g})$ versus $\langle D \rangle(\text{Ln-O, óxido, g})$ pode ser esperada [10]. Desta forma, a entalpia padrão molar de decomposição, $\Delta_{\text{dec}}^{\text{H}_m^{\circ}}$, pode ser calculada pela equação abaixo, uma vez que as entalpias de atomização dos elementos e dos óxidos cristalinos são conhecidas, Tabela 12.



onde,

$$\Delta_{\text{dec}}^{\text{H}_m^{\circ}} = x\Delta_{\text{f}}^{\text{H}_m^{\circ}}(\text{Ln, g}) + y\Delta_{\text{f}}^{\text{H}_m^{\circ}}(\text{O, g}) - \Delta_{\text{f}}^{\text{H}_m^{\circ}}(\text{Ln}_x\text{O}_y, \text{cr}) \quad (\text{Eq. 27})$$

Tabela 25. Entalpia padrão molar de dissociação e entalpia média de ligação lantanídeo-oxigênio no quelato.

$[\text{Ln}(\text{thd})_3] (\text{g})$	$\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}_2\text{O}}_{\text{m}, \text{quel}, \text{g}} / \text{kJmol}^{-1}$	$\langle D \rangle (\text{Ln-O}, \text{quel}, \text{g})$
La	1679 ± 62	280 ± 10
Pr	1587 ± 62	265 ± 10
Nd	1505 ± 62	251 ± 10
Sm	1405 ± 62	234 ± 10
Gd	1606 ± 62	268 ± 10
Tb	1599 ± 62	267 ± 10
Ho	1516 ± 62	253 ± 10
Er	1526 ± 62	254 ± 10
Tm	1409 ± 62	235 ± 10
Yb	1333 ± 62	222 ± 10

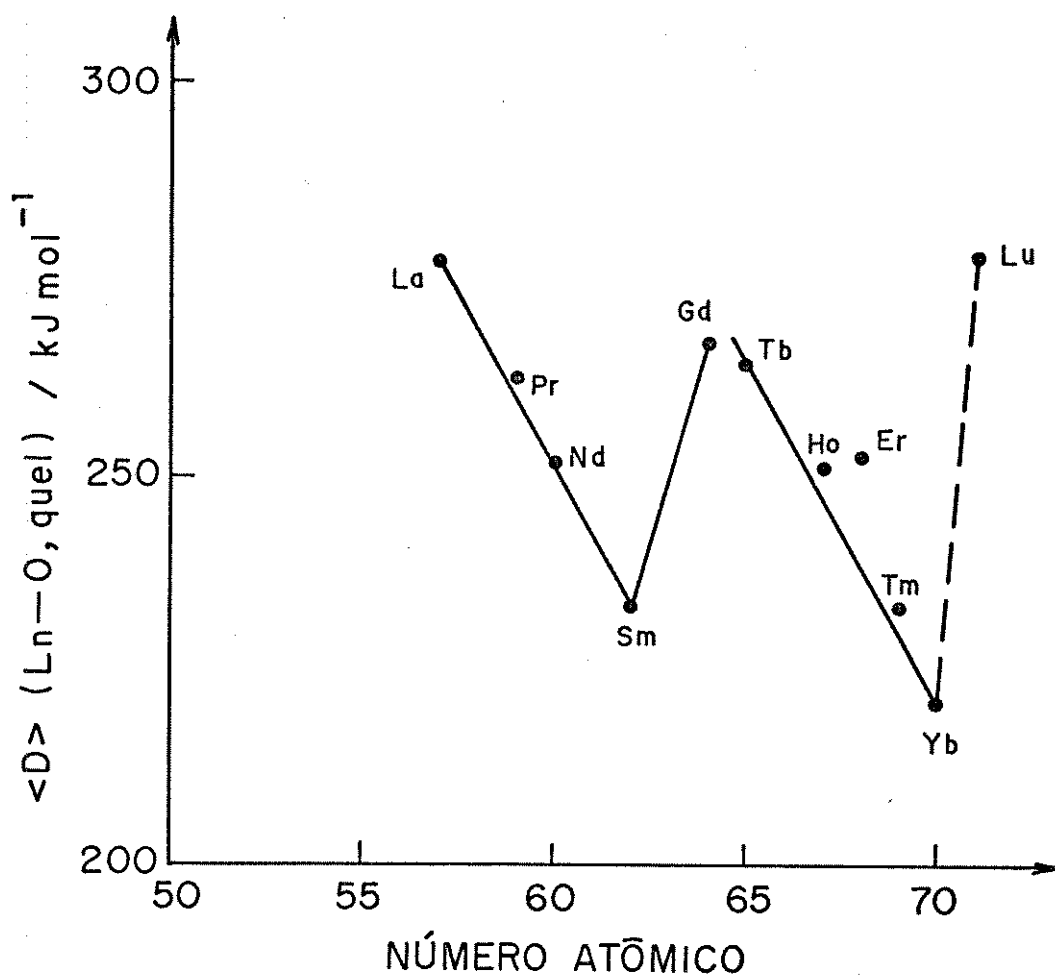


Figura 20. Variação de $\langle D \rangle$ (Ln-O, quel, g) com número atômico.

Assim, $\langle D \rangle (\text{Ln-O}, \text{óxido}, \text{cr})$ pode ser definido,

$$\langle D \rangle (\text{Ln-O}, \text{óxido}, \text{cr}) = \Delta_{\text{dec}} H_m^{\circ} / \text{número de coordenação do lantanídeo} \quad (\text{Eq. 28})$$

Os valores de entalpias padrão molar de decomposição, $\Delta_{\text{dec}} H_m^{\circ}$, bem como os valores encontrados de entalpias padrão molar média de ligação lantanídeo-oxigênio no óxido cristalino $\langle D \rangle (\text{Ln-O}, \text{óxido}, \text{cr})$ estão listados na Tabela 26. Consideramos neste trabalho, o número de coordenação do lantanídeo no óxido como sendo sete, pois os lantanídeos têm grande facilidade para atingir esta coordenação, que é atribuída próxima à fluorita [101].

O gráfico da Figura 21, de $\langle D \rangle (\text{Ln-O}, \text{quel}, \text{g})$ em função $\langle D \rangle (\text{Ln-O}, \text{óxido}, \text{cr})$ mostra uma correlação linear sem nenhuma observância a respeito da variação de elétrons existentes nos orbitais 4f, não notado, portanto, a contração lantanídica. Ribeiro da Silva, [10, 102] obteve também uma correlação linear para quelatos divalentes e trivalentes não lantanídeos, utilizando como ligantes β -dicetonas.

Tabela 26. Entalpias padrão molar de decomposição e entalpia média de ligação lantanídeo-oxigênio no óxido (kJmol^{-1}).

Ln_2O_3 , cr	$\Delta_{\text{dec}} H_m^\circ$	$\langle D \rangle$ (Ln-O, óxido, cr)
La	$3403,2 \pm 0,1$	$486,2 \pm 0,1$
Pr	$3268,3 \pm 0,1$	$466,9 \pm 0,1$
Nd	$3210,6 \pm 0,1$	$458,6 \pm 0,1$
Sm	$2983,9 \pm 0,1$	$426,3 \pm 0,1$
Gd	$3362,1 \pm 0,1$	$480,3 \pm 0,1$
Tb	$3390,1 \pm 0,1$	$484,3 \pm 0,1$
Ho	$3229,8 \pm 0,1$	$461,4 \pm 0,1$
Er	$3279,6 \pm 0,1$	$468,5 \pm 0,1$
Tm	$3100,6 \pm 0,1$	$442,9 \pm 0,1$
Yb	$2866,7 \pm 0,1$	$409,5 \pm 0,1$

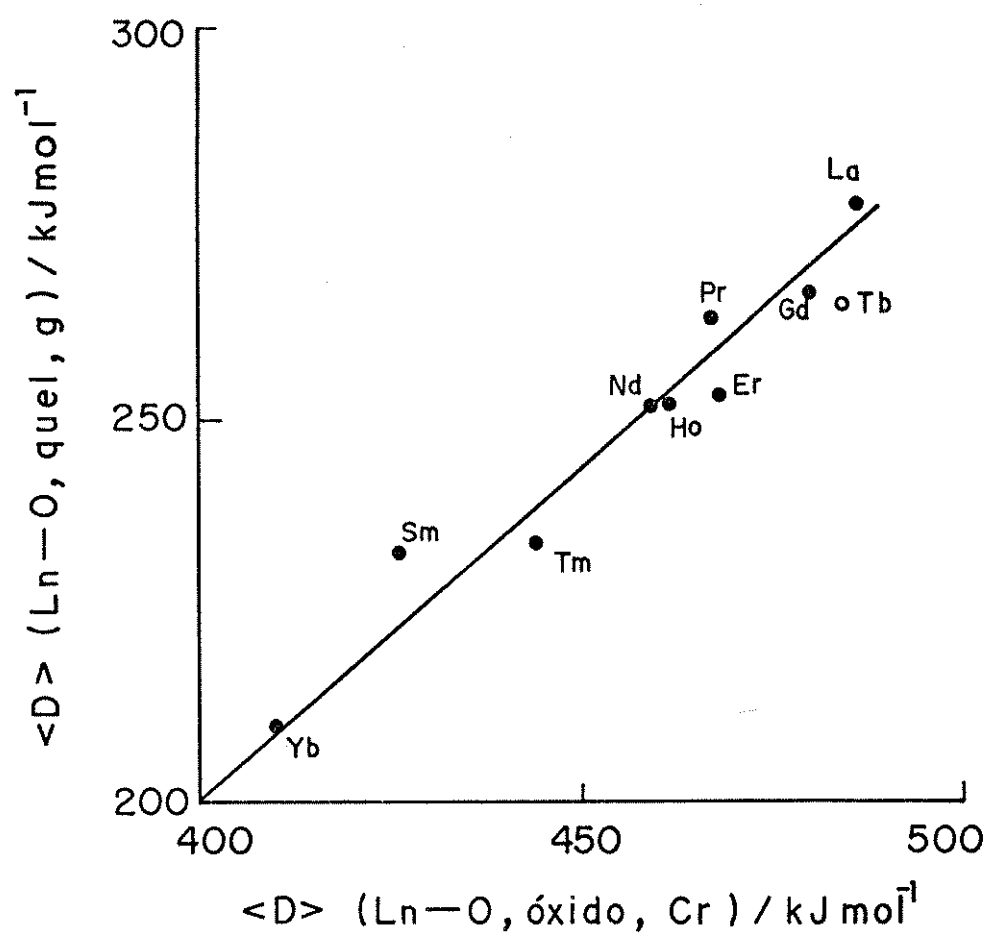


Figura 21. Variação de $\langle D \rangle (\text{Ln-O, quelato, g})$ com $\langle D \rangle (\text{Ln-O, óxi-do, cr})$.

5. CONCLUSÕES

- As reações dos cloretos de lantanídeos com a β -diconona, Hthd, conduzem à formação de quelatos, cujas análises elementares confirmam a estequiometria $[\text{Ln}(\text{thd})_3](\text{cr})$.

- As determinações das análises termogravimétricas evidenciam que os quelatos não se decompõem ao serem aquecidos, o que torna possível as suas existências em fase gasosa, consequentemente podendo-se determinar as suas entalpias de sublimação.

- As curvas de termogravimetria mostram uma diferença na volatilidade dos quelatos. Considerando condições idênticas, a volatilidade dos quelatos aumenta com a diminuição dos raios iônicos. Como pode ser visto na sequência $\text{Yb} < \text{Tm} < \text{Er} < \text{Ho} < \text{Tb} < \text{Gd} < \text{Sm} < \text{Nd} < \text{Pr} < \text{La}$.

- Os valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_m^{\circ}$ dos quelatos de lantanídeos determinados pelo dsc concordam com os valores determinados pela pressão de vapor.

- Os valores obtidos para $\langle D \rangle (\text{Ln-O}, \text{quel}, \text{g})$ e $\langle D \rangle (\text{Ln-O}, \text{óxido}, \text{cr})$ são próximos dos valores obtidos para compostos de mesmo ligante, cujos metais são os alcalinos terrosos e alumínio.

- O gráfico $\langle D \rangle (\text{Ln-O}, \text{quel}, \text{g})$ em função de $\langle D \rangle (\text{Ln-O}, \text{óxido}, \text{cr})$ para os compostos estudados, mostra uma correlação linear.

• Com os dados obtidos observamos que os valores de $\langle D \rangle$ (Ln-O, quel, g) decrescem do lantânio ao samário, aumenta para o gadolínio, para em seguida, decrescer até o itérbio.

• O gráfico $-\Delta_1 H_m^{\circ}(\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})(\text{cr})$ e $-\Delta_5 H_m^{\circ}[\text{Ln}(\text{thd})_3](\text{cr})$ em função do número atômico para os compostos estudados mostram a quebra do gadolínio, semelhante à função $P(M)$ versus o número atômico.

• O gráfico $\langle D \rangle$ (Ln-O, quel, g) em função do número atômico apresenta uma tendência à formação do W de simetria inclinada, com a nítida diferença no gadolínio.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Hampel, C.A. *Rare Metals Handbook*, Second edn. Robert E. Krieger Publishing. New York, (1971) 393.
2. Moeller, T. *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, Vol. 26, Pergamon Press, New York, (1975).
3. Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons (1980).
4. Trifonov, D.N. *O Preço da Verdade*, Editora Mir (1988).
5. Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Química Inorgânica*, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro (1978).
6. Ohlweiler, O.A. *Química Inorgânica*, Editora Edgard Blücher, Vol. II (1971).
7. Pearson, R.G. *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
8. Ahrlund, S.; Chatt, J.; Davies, N.R. *Quant. Rev. Chem. Soc.*, 12 (1958) 265.
9. Sicre, J.E.; Dubois, J.T.; Eisentraut, K.J.; Sievers, R. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 18 (1969) 3476.
10. Ribeiro da Silva, M.A.V.; Ferrão, M.L.C.C. *Pure and Appl. Chem.*, 60 (1988) 1225.

11. Hill, J.O. *Thermal Anal. Rev.*, 20 (1991) 1.
12. Efremov, V.A.; Bandurkin, G.A.; Dzhurinskii, B.F. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 36 (1991) 15.
13. Ozawa, T. *Thermochim. Acta*, 174 (1991) 185.
14. Leskela, M.; Niinisto, L.; Nykanen, E.; Soininen, P.; Tiitta, M. *Thermochim. Acta*, 175 (1991) 91.
15. Joshi, K.C.; Pathak, V.N. *Coord. Chem. Rev.*, 22 (1977) 37.
16. Murray, J.P.; Hill, J.O. *Thermochim. Acta*, 109 (1987) 383.
17. Murray, J.P.; Hill, J.O. *Thermochim. Acta*, 109 (1987) 391.
18. Xiang, G.; Yunliang, L. *Thermochim. Acta*, 149 (1989) 123.
19. Eisentraut, K.J.; Sievers, R.E. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 1931.
20. Utsunomiya, K. *Anal. Chim. Acta*, 59 (1972) 147.
21. Richardson, M.R.; Sievers, R.E. *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 498.
22. Martynova, T.N.; Nikulina, L.D.; Logvinenko, V.A.J. *Therm. Anal.*, 36 (1990) 203.
23. Moeller, T.; Vicentini, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 1447; 1947.

24. Vicentini, G.; Airoidi, C. *An. Acad. Brasil Ciênc.*, 42 (1970) 431.
25. Airoidi, C.; Vicentini, G. *An. Acad. Brasil Ciênc.*, 44 (1972) 427.
26. Volpe, P.L.O.; Chagas, A.P.; Airoidi, C. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42(1980) 1321.
27. David, F.; Samhoon, K.; Guillaumont, R.; Edelstein, N. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40(1978) 69.
28. Mayer, U. *Coord. Chem. Rev.*, 21(1976) 159.
29. Ahrland, S. *Struct. Bonding*, 15(1973) 167.
30. Prue, J.E. *J. Chem. Educ.*, 46(1969) 12.
31. Choppin, G.R.; Henrie, D.E.; Buys, K. *Inorg. Chem.*, 5(1966) 1743.
32. Steele, M.L.; Wertz, D.L.L. *Inorg. Chem.*, 16(1977) 1225.
33. Airoidi, C.; Volpe, P.L.O.; Lira, J.M.M.M. *Polyhedron*, 2(1983) 1125.
34. Gutmann, V. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular-Interactions*, Plenum Press, London, (1978).
35. Coucouvanis, D. *Progr. Inorg. Chem.*, 11(1970) 233.

36. Eisenberg, R. *Progr. Inorg. Chem.*, 12(1970) 295.
37. Coucouvanis, D. *Progr. Inorg. Chem.*, 26(1979) 301.
38. Magee, R.J.; Hill, J.O. *Rev. Anal. Chem.*, 8(1985) 5.
39. Hill, J.O.; Magee, R.J. *Rev. Inorg. Chem.*, 3(1981) 141.
40. Airoidi, C.; Souza, A.G. de. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2955
(1987).
41. Souza, A.G. de; Airoidi, C. *Thermochim. Acta*, 130(1988) 95.
42. Airoidi, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985) 369.
43. Cavell, K.J.; Hill, J.O.; Magee, R.J. *J. Chem. Soc. Dalton
Trans.* (1980) 763; 1638.
44. Airoidi, C.; Souza, A.G. de. *J. Chem. Thermodynamics*, 21(1989)
283.
45. Giera, E.; Kakolowicz, W. *Thermochim. Acta*, 119(1987) 311.
46. Burkinshaw, P.M.; Mortimer, C.T. *Coord. Chem. Rev.*, 48(1983)
101.
47. Mehrotra, R.C.; Singh, A.; Tripathi, U.M. *Chem. Rev.*, 91(1991)
1287.

48. Nolan, S.P.; Stern, D.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**(1989) 7844.
49. Stites, J.G.; McCarty, C.N.; Quill, L.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 3142.
50. Richardson, M.F.; Wagner, W.F.; Sands, D.E. *Inorg. Chem.* **7** (1968) 2495.
51. Pope, G.W.; Steinbach, J.F.; Wagner, W.F. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20** (1961) 304.
52. Berg, E.W.; Acosta, J.J.C. *Anal. Chim. Acta*, **40** (1968) 101.
53. Irving, R.J.; Ribeiro da Silva, M.A.V. *J. Chem. Soc. Dalton*, **102** (1981) 99.
54. Kakolowicz, W.; Giera, E. *J. Chem. Thermodynamics*, **15**(1983) 203.
55. Matsubara, N.; Kuwamoto, T. *Anal. Chim. Acta*, **161**(1984) 101.
56. Weast, R.C. *Handbook of Chemistry and Physics*, 67^a edn. The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, (1986-1987).
57. Assumpção, R.M.V.; Morita, T. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, Editora Edgard Blücher, São Paulo (1968).
58. Baccan, N.; Andrade, J.C.de; Godinho, O.E.S.; Barone, J. S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Editora Edgard Blücher, Campinas (1979).

59. Bassett, J.; Denney, R.C.; Jeffery, G.H.; Mendham, J. *Análise Inorgânica Quantitativa - Vogel*, Guanabara Dois, 4ª ed. (1981).
60. Kolthof, I.M.; Elving, P.J. *Treatise on Analytical Chemistry*, Vol. 8, New York, Interscience (1963).
61. Eisentraut, K.J.; Sievers, R.E. *J. Am. Chem. Soc.*, 20 (1965) 5254.
62. Eisentraut, K.J.; Sievers, R.E. *Inorg. Synth.*, 11 (1968) 94.
63. Schwarzenbach, G.; Flaschka, H. *Complexometric Titrations*, Methuen (1969).
64. Operator's Manual, Du Pont Instruments Thermogravimetric Analyzer TGA 951 (1982).
65. Operator's Manual, Du Pont Instruments Differential Scanning Calorimeter dsc 910 (1983).
66. O'Neill, M. *J. Anal. Chem.*, 38 (1966) 1331.
67. Sunner, S.; Wadsö, I. *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959) 97.
68. Gunn, S.R. *J. Chem. Thermodynamics*, 3 (1971) 19.
69. Skinner, H.A. *Experimental Thermochemistry*, Vol. II, Interscience, New York (1962).

70. Jorge, R.A.; Airolidi, C.; Chagas, A.P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1102(1978).
71. Pascal, P. *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Mason 4 (1958) 629.
72. Manual do Sistema Calorimétrico LKB-8700. LKB-Produkter AB, Bronma, Suécia.
73. Vanderze, C.E.; Waugh, D.H.; Hass, N.C. *J. Chem. Thermodynamics*, 13(1981) 1.
74. Irving, R.J.; Wadsö, I. *Acta Chem. Scand.*, 18(1964) 195.
75. Hill, J.O.; Ojelund, G.; Wadsö, I. *J. Chem. Thermodynamics*, 1 (1969) 111.
76. Gunn, S.R. *J. Chem. Thermodynamics*, 2(1970) 535.
77. Eatough, D.J.; Christensen, J.J.; Izatt, R.M. *J. Chem. Thermodynamics*, 7 (1975) 417.
78. Pychly, R.; Pekarek, V. *J. Chem. Thermodynamics*, 9(1977) 391.
79. Montgomery, R.L.; Melaugh, R.A.; Lau, C.C.; Meier, G.H.; Chan, H.H.; Rossini, F.D. *J. Chem. Thermodynamics*, 9(1977) 915.
80. Silva, M.L.C.P. *Termoquímica de Adutos de Ligantes Heterocíclicos com Cloreto de Zinco, Cádmio e Mercúrio*, Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP (1985).

81. Sturtevant, J.M. *Physical Methods of Organic Chemistry*, Second edn. A. Weissberger, Vol. I, Interscience Publisher (1949).
82. Sicre, J.E.; Dubois, J.T.; Eisentraut, K.J.; Sievers, R.E. *J. Am. Chem. Soc.*, 18 (1969) 3476.
83. Forsberg, J.H.; Moeller, T. *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 883.
84. Schwarberg, J.E.; Sievers, R.E.; Moshier, R.W. *Anal. Chem.*, 42 (1970) 1828.
85. Badawy, S.S.; Issa, Y.M.; Abdel-Fattah, H.M. *Thermochim. Acta*, 144 (1989) 249.
86. Rao, G.N.; Li, N.C. *Can. J. Chem.*, 44 (1966) 2775.
87. Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, Copyright (1970).
88. Bellamy, L.J. *The infra-red Spectra of Complex Molecules*, Methuen, Great Britain (1954).
89. Joshi, K.C.; Pathak, V.N. *Coord. Chem. Rev.*, 22 (1977) 37.
90. Squares, G.L. *Practical Physics*, McGraw-Hill, London (1968).
91. The NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11, suppl. 2 (1982).
92. Dasent, W.E. *Inorganic Energetics*, Second edn., Cambridge (1982).

93. Johnson, D.A. *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Second edn, Cambridge (1982).
94. Ribeiro da Silva, M.A.V. *Thermochemistry and Its Applications to Chemical and Biochemical Systems*, Nato Asi Series, Reidel Dordrecht (1984) 317.
95. Ashcroft, S.F.; Mortimer, C.T. *Thermochemistry of Transition Metal Complexes*, Academic Press, New York (1970).
96. Sinha, S.P. *Systematics and the Properties of the Lanthanides*, Nato Asi Series, Reidel Dordrecht (1983).
97. Nugent, L.J.; Burnett, J.L.; Morss, L.R. *J. Chem. Thermodynamics*, 5 (1973) 665.
98. David, F.; Samhoon, K.; Guillaumont, R.; Edelstein, N. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40(1978) 69.
99. Janz, G.J. *Thermodynamic Properties of Organic Compounds*, Academic Press, Second edn. (1968).
100. Dobratz, C.J. *Ind. Eng. Chem.*, 33(1941) 759.
101. Wells, A.F. *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).
102. Ribeiro da Silva, M.A.V.; Pilcher, G.; Irving, R.J. *J. Chem. Thermodynamics*, 20 (1988) 95.

APÊNDICE A

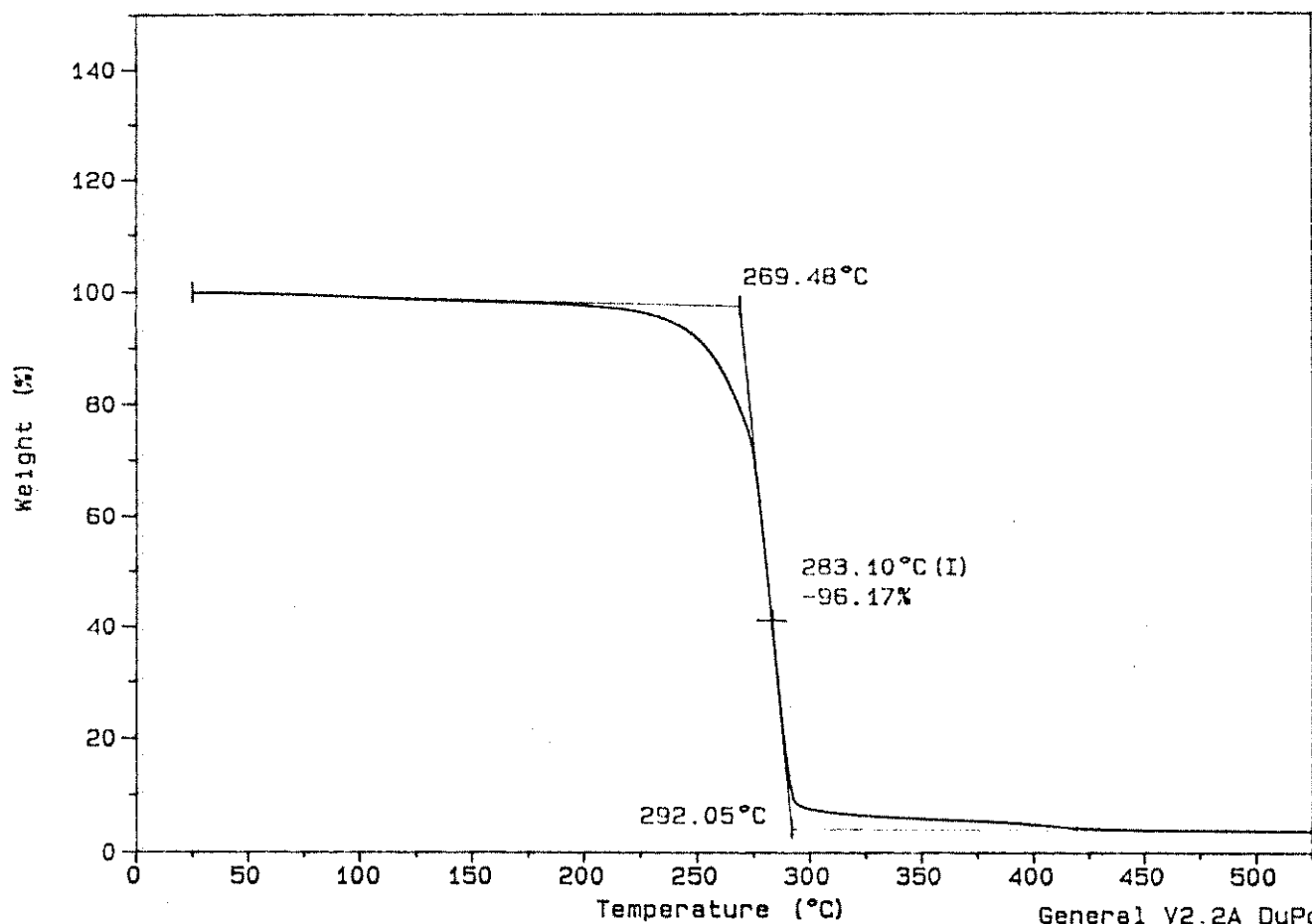
CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG) DE QUELATOS DE

LANTANÍDEOS COM Hthd

Sample: La(thd)3 (s)
Size: 3.7320 mg
Method: TGA-10C/min
Comment: fluxo de N2

TGA

File: A: LATHD3.01
Operator: Cassia
Run Date: 4-Jun-91 11:10

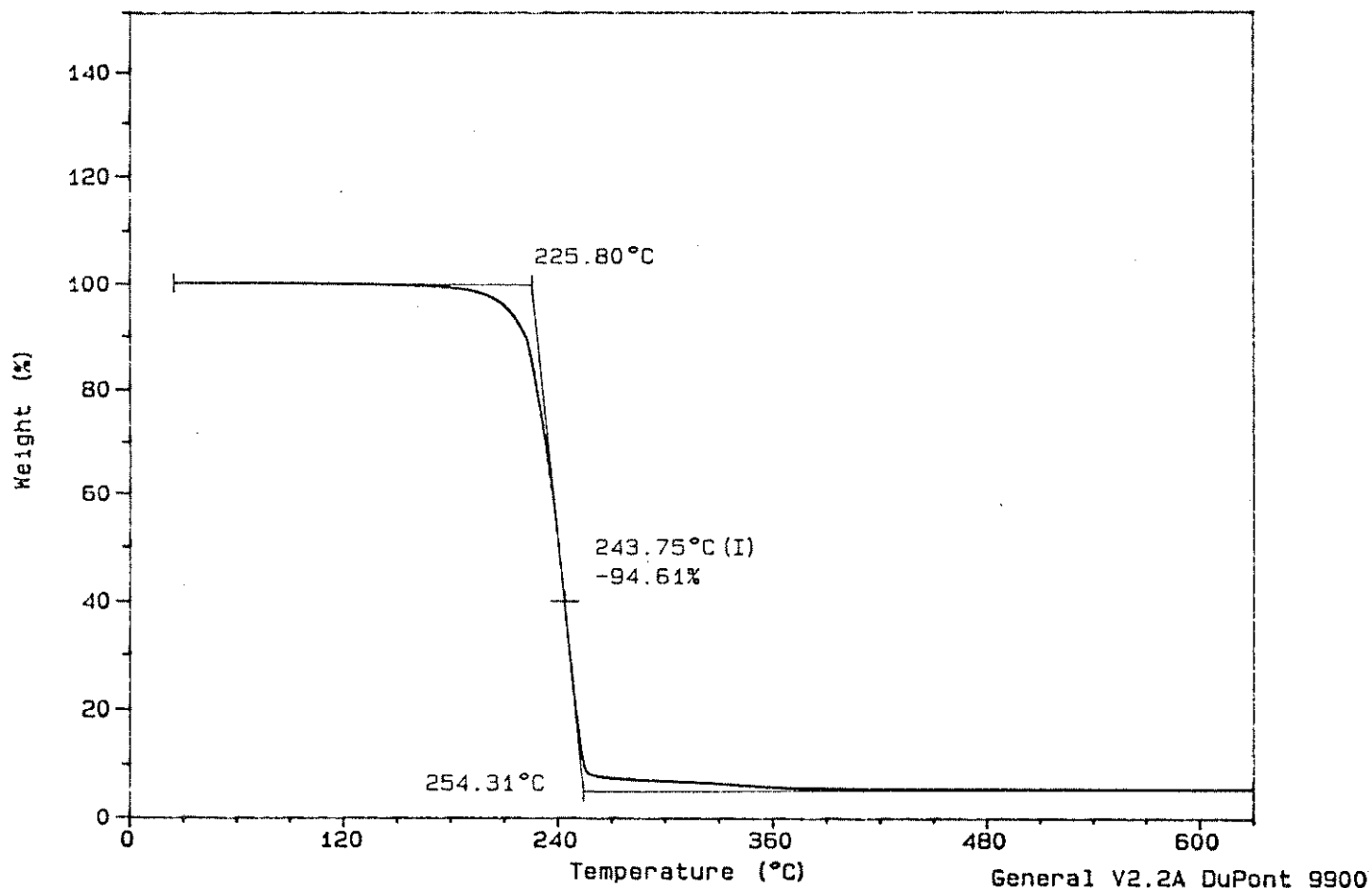


General V2.2A DuPont 9900

Sample: Pr (thd) 3
Size: 3.5640 mg
Method: TGA-10°C/min
Comment: Fluxo de N2 -

TGA

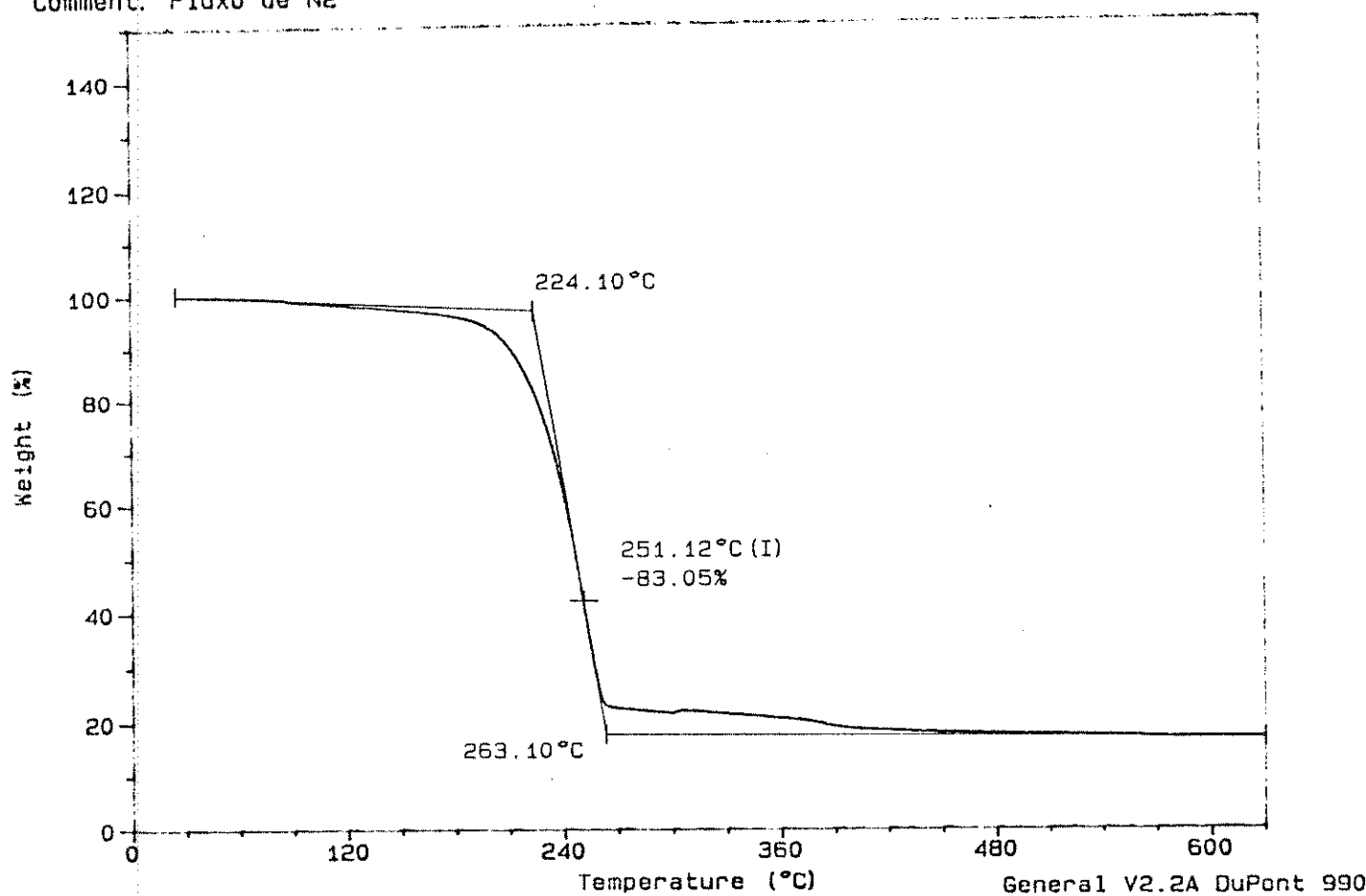
File: E: PRTHD3.01
Operator: Cassia
Run Date: 26-Aug-91 11: 21



Sample: Nd (thd) 3
Size: 3.3330 mg
Method: TGA-10°C/min
Comment: Fluxo de N2 -

TGA

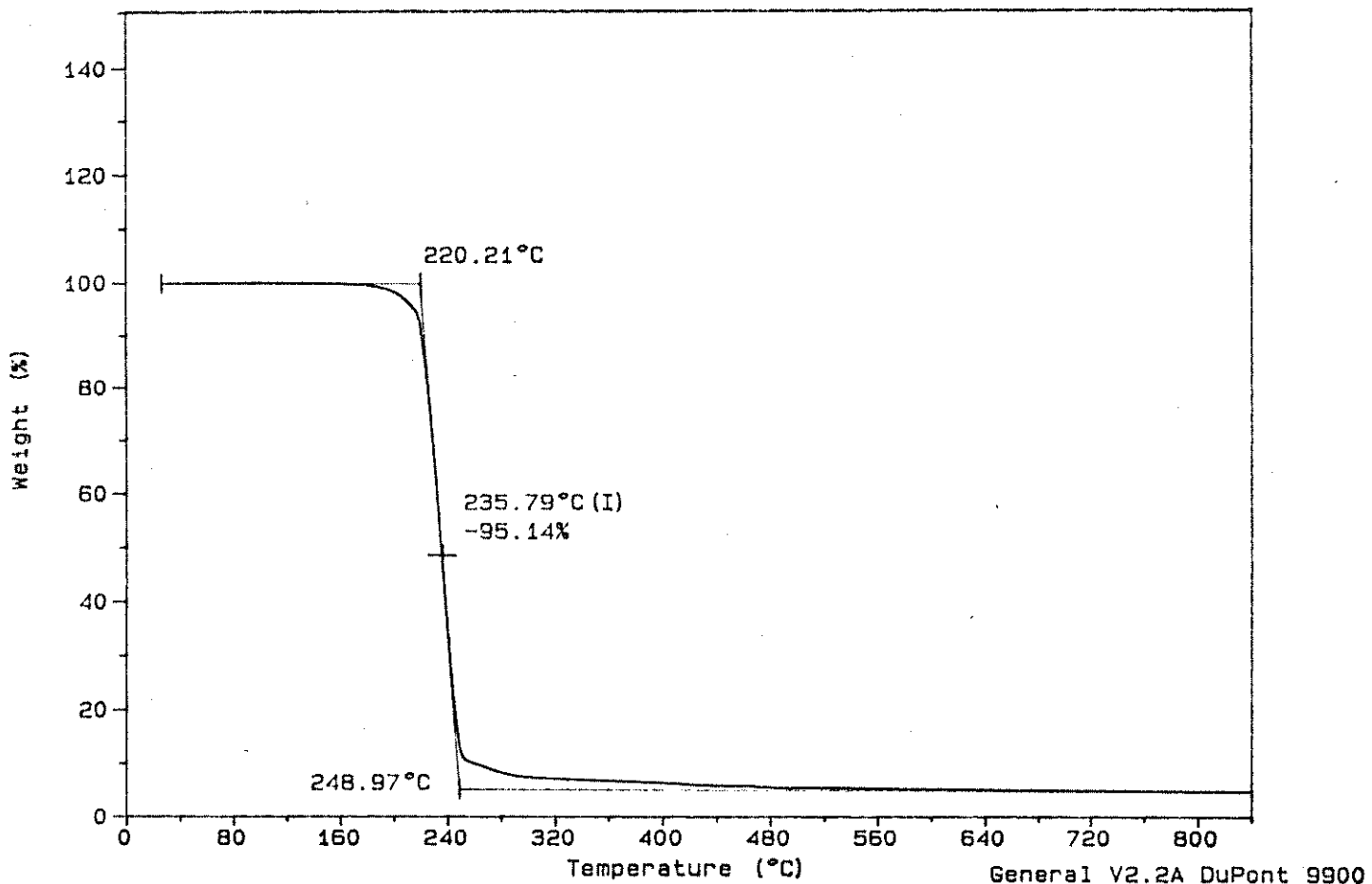
File: A: NDTHD-3.01
Operator: Cassia
Run Date: 30-Aug-91 14:28



Sample: Sm (thd) 3 (s)
Size: 4.2510 mg
Method: TGA-10C/min
Comment: fluxo de N2

TGA

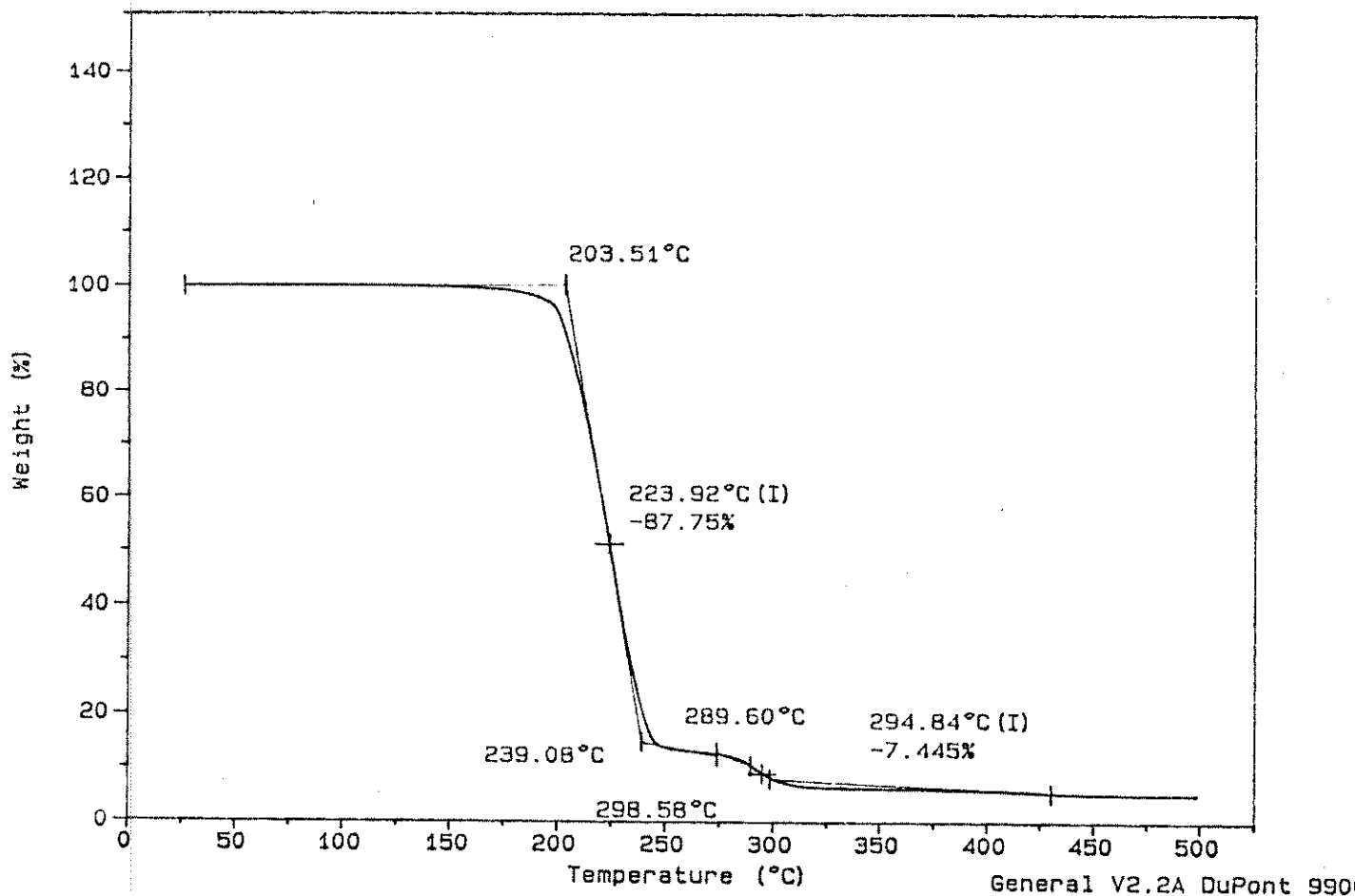
File: A: SMTHD.01
Operator: Cassia
Run Date: 28-May-91 14:18



Sample: Gd(thd)3 (s)
Size: 5.3880 mg
Method: TGA-10C/min
Comment: fluxo de N2

TGA

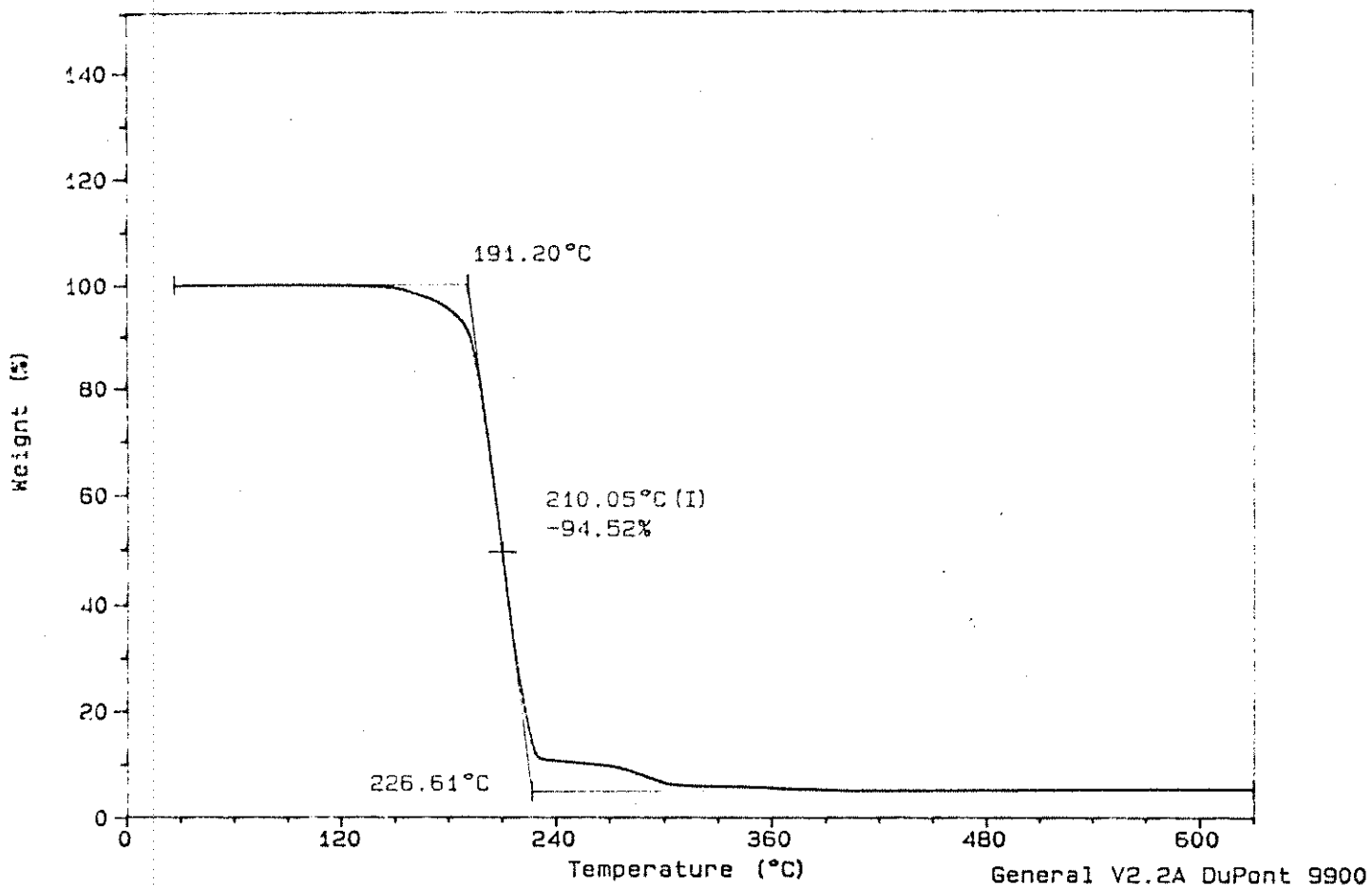
File: A: GDTHD3.01
Operator: Cassia
Run Date: 4-Jun-91 09:41



Sample: Tb (thd) 3 (s)
Size: 4.1340 mg
Method: TGA-10°C/min
Comment: Fluxo de N2 -

TGA

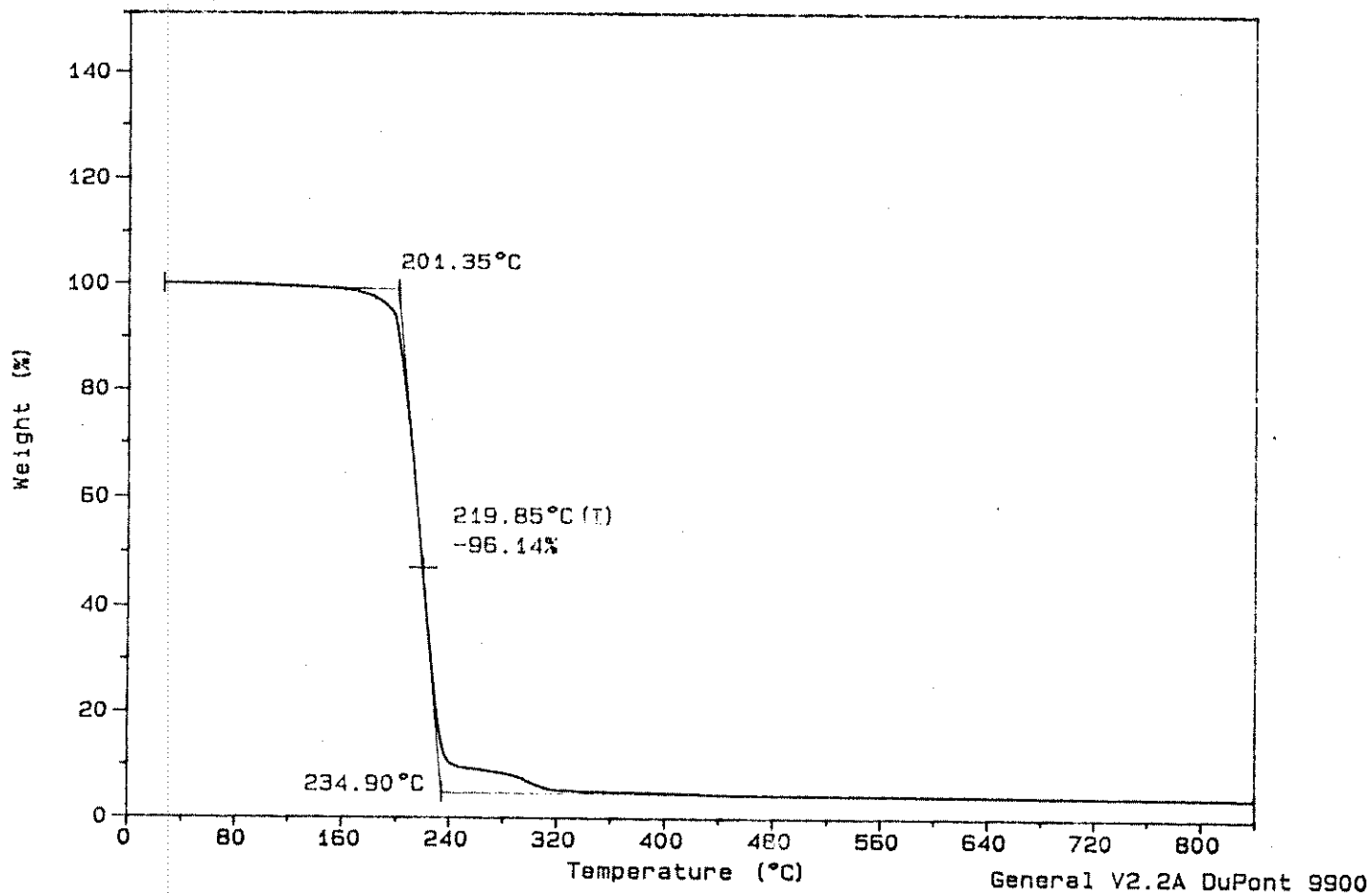
File: E: TB-THD3-S.01
Operator: Cassia
Run Date: 14-Aug-91 15: 57



Sample: Ho (thd) 3 (s)
Size: 4.2920 mg
Method: TGA-10C/min
Comment: fluxo de N2

TGA

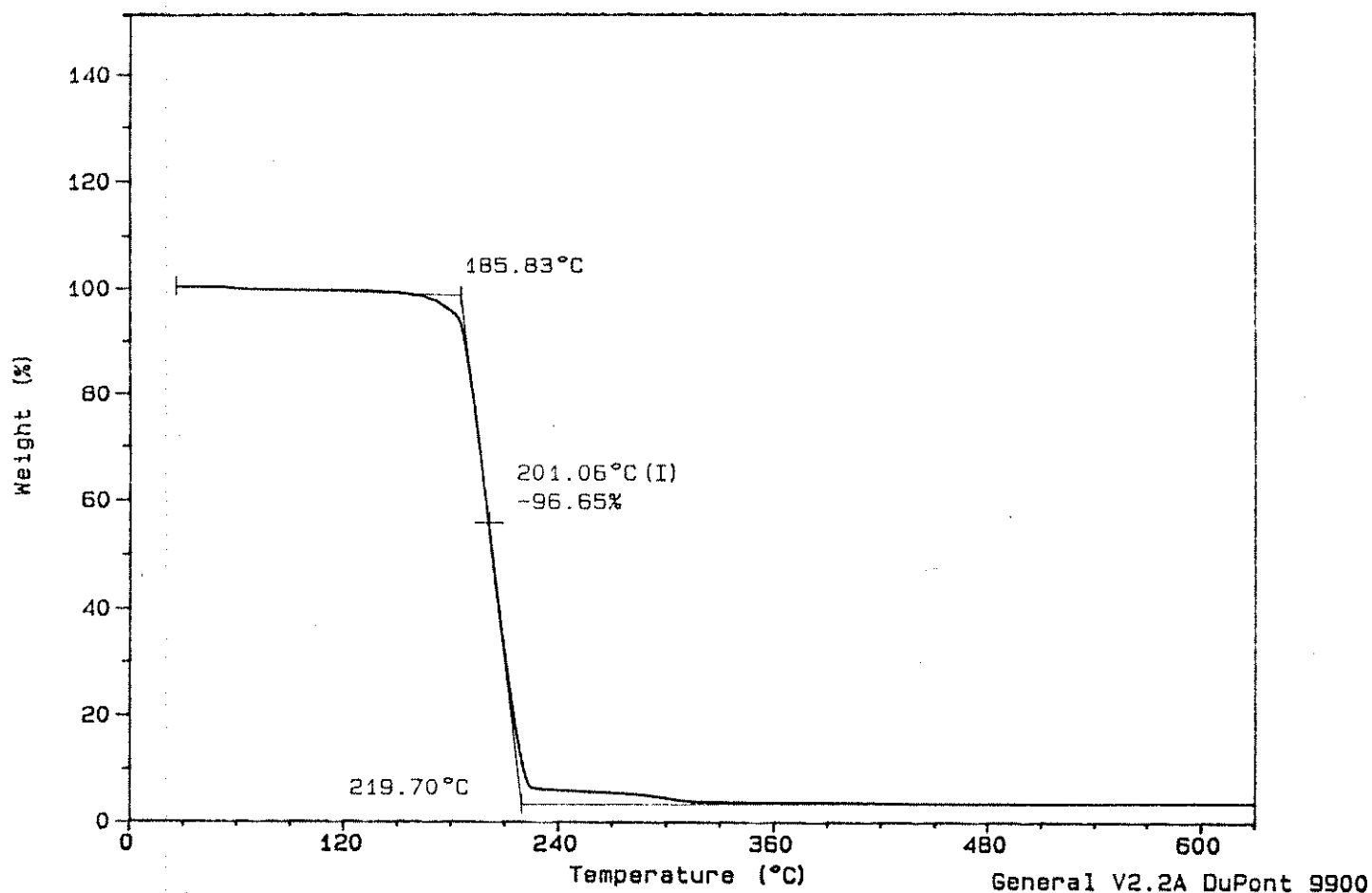
File: A: HOTH0.01
Operator: Cassia
Run Date: 29-May-91 09:12



Sample: Er (Thd) 3
Size: 3.7650 mg
Method: TGA-10°C/min
Comment: Fluxo de N2 -

TGA

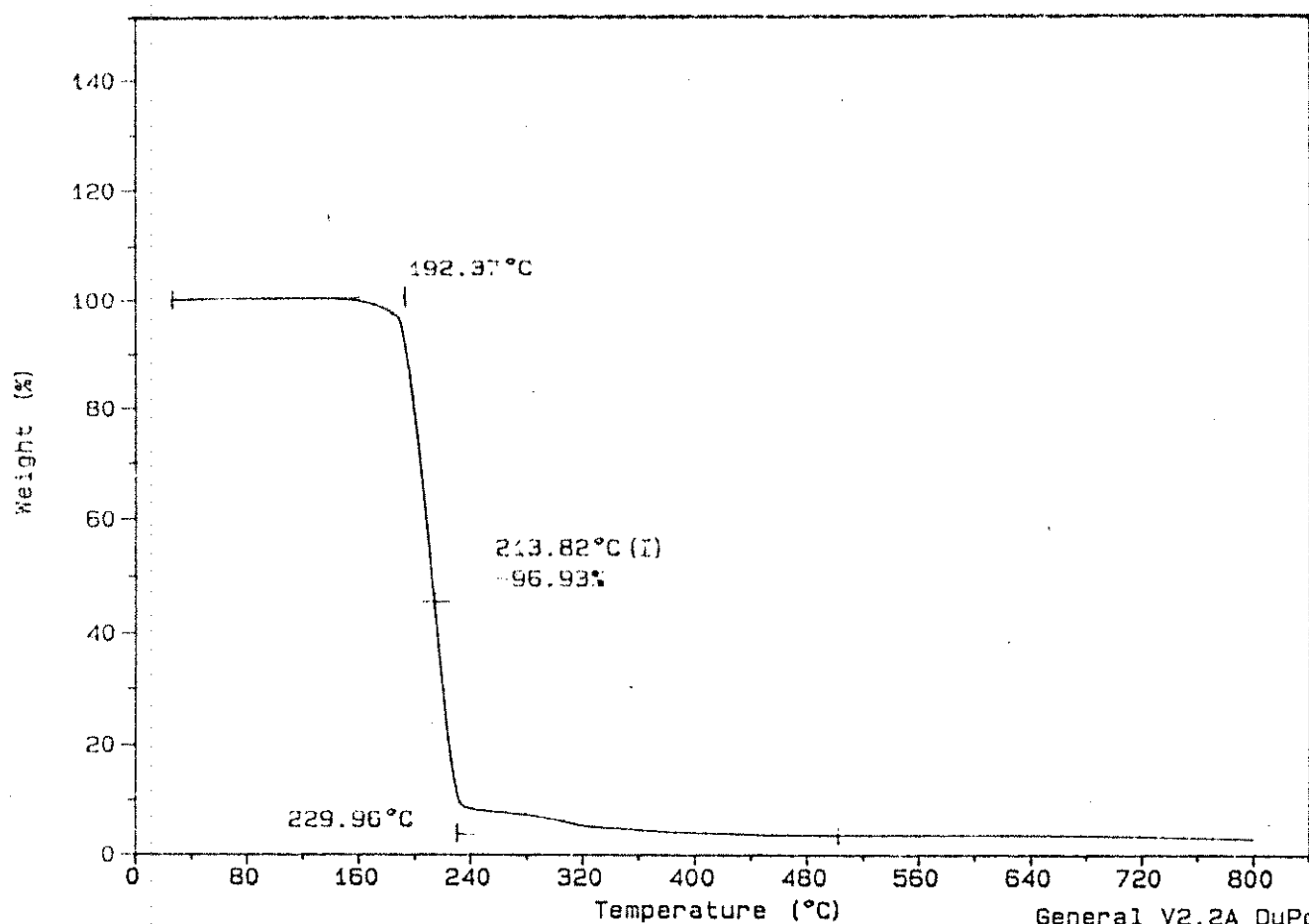
File: E: ER-THD-3.02
Operator: Cassia
Run Date: 22-Aug-91 14:36



Sample: Tm (thd) 3 (s)
Size: 3.4560 mg
Method: TGA-10C/min
Comment: fluxo de N2

TGA

File: A: TMTHD.01
Operator: Cassia
Run Date: 28-May-91 09:50

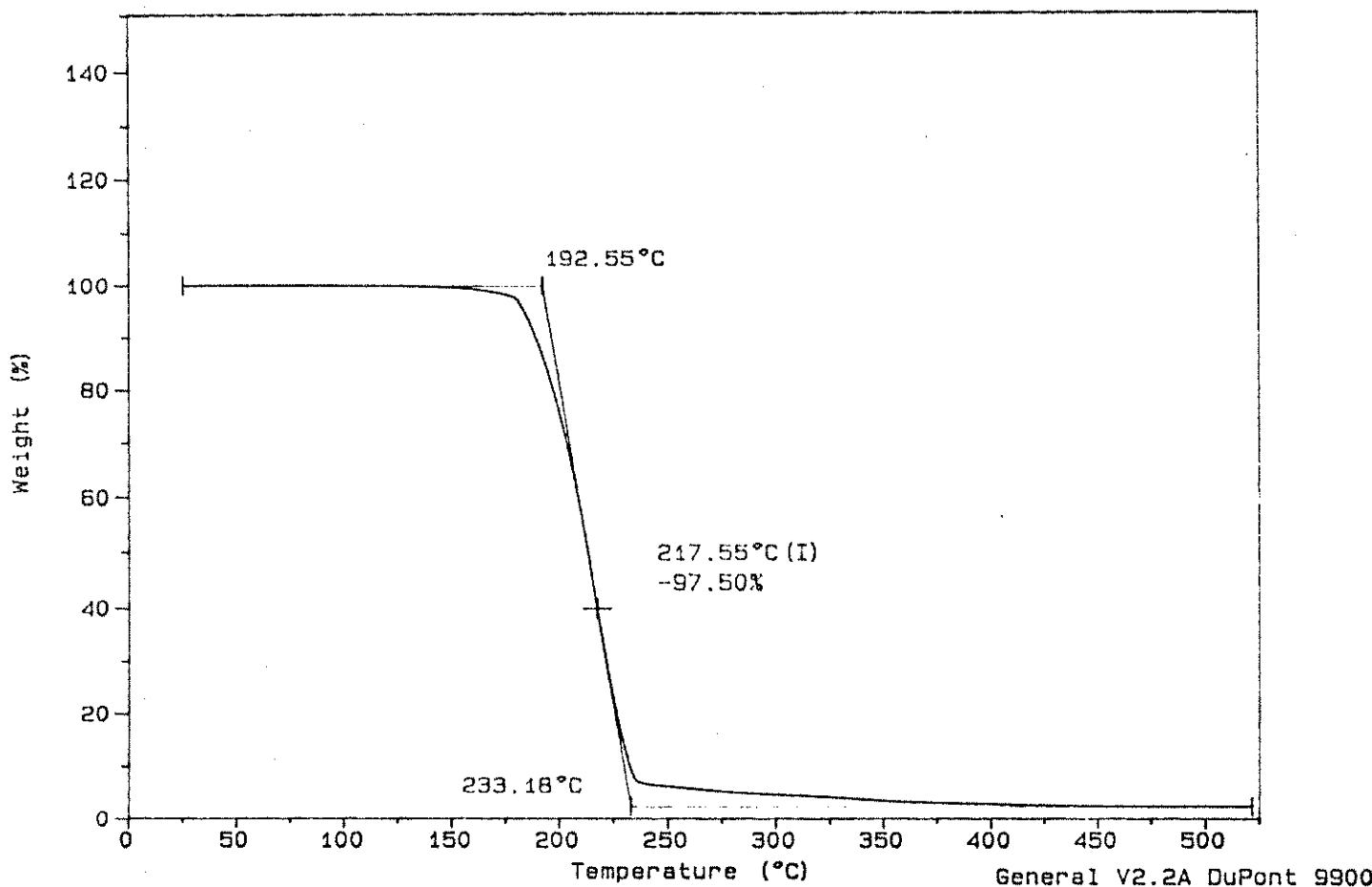


General V2.2A DuPont 990

Sample: Yb(thd)3 (s)
Size: 5.5280 mg
Method: TGA-10C/min
Comment: fluxo de N2

TGA

File: A: YBTHD3.01
Operator: Cassia
Run Date: 3-Jun-91 14:26



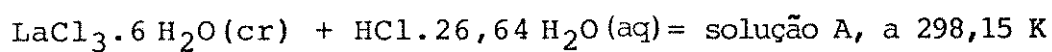
APÊNDICE B

ENTALPIAS PADRÃO MOLAR DAS ETAPAS INDIVIDUAIS E

ENTALPIAS PADRÃO MOLAR DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO

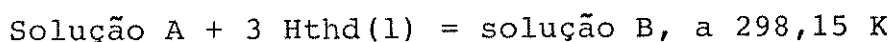
DO QUELATO

Tabela 1. Variação de entalpia do processo:



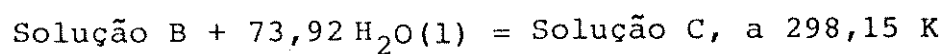
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
40,55	11,50	- 9,446
43,57	12,30	-10,014
49,75	14,08	-11,467
52,72	14,90	-13,152
$\Delta_1 H_m^o = - 85,50 \pm 1,37 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 2. Variação de entalpia do processo:



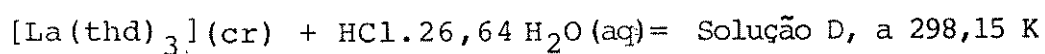
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
50,25	27,30	-0,071
63,44	34,40	-0,084
65,05	35,30	-0,093
68,17	37,00	-0,101
77,84	42,20	-0,110
82,48	44,80	-0,114
$\Delta_2 H_m^o = - 0,26 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 3. Variação da entalpia do processo:



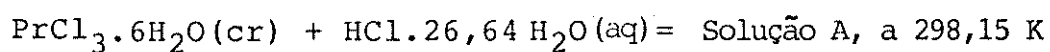
m/mg	n.10 ³ /mol	Q _{obs} /J
121,08	6,72	-0,537
156,74	8,70	-0,750
164,24	9,11	-0,772
187,54	10,41	-0,882
198,74	11,03	-0,971
$\Delta_3 H_m^{\circ} = - 0,09 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 4. Variação da entalpia do processo:



m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
10,73	1,56	-1,353
13,24	1,92	-1,699
13,57	1,97	-1,755
14,57	2,12	-1,866
15,92	2,31	-1,996
19,52	2,83	-2,572
$\Delta_4 H_m^{\circ} = - 89,55 \pm 0,66 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 5. Variação de entalpia do processo:



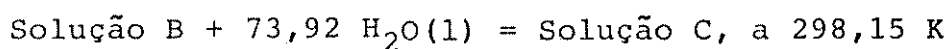
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
20,49	5,77	-3,779
25,97	7,31	-4,834
37,23	10,48	-7,254
42,21	11,88	-7,832
58,94	16,59	-11,721
$\Delta_1 H_m^{\circ} = - 70,18 \pm 0,77 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 6. Variação de entalpia do processo:



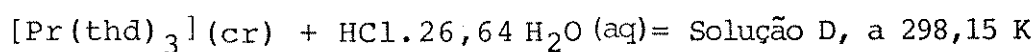
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
31,88	17,30	-0,071
40,40	21,92	-0,090
45,08	24,46	-0,101
57,92	31,43	-0,118
65,67	35,64	-0,146
91,69	49,76	-0,204
$\Delta_2 H_m^{\circ} = - 0,41 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 7. Variação de entalpia do processo:



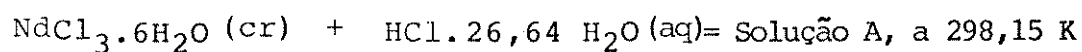
m/mg	n.10 ³ /mol	Q _{obs} /J
76,81	4,26	-0,357
97,35	5,40	-0,454
108,63	6,03	-0,502
139,55	7,74	-0,652
158,22	8,78	-0,731
220,93	12,26	-1,007
$\Delta_3 H_m^o = - 0,08 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 8. Variação de entalpia do processo:



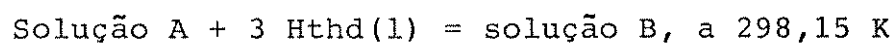
m/mg	n.10 ³ /mol	Q _{obs} /J
5,95	0,86	-0,693
8,88	1,29	-0,988
10,37	1,50	-1,190
10,59	1,53	-1,205
11,16	1,62	-1,282
$\Delta_4 H_m^o = - 78,63 \pm 0,50 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 9. Variação de entalpia do processo:



m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
32,20	8,98	- 3,291
41,56	11,60	- 4,295
42,48	11,80	- 4,336
43,21	12,00	- 4,466
51,31	14,30	- 5,131
$\Delta_1 H_m^o = - 36,46 \pm 0,24 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 10. Variação de entalpia do processo:



m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
49,77	27,00	- 0,125
64,10	34,80	- 0,147
65,66	35,60	- 0,149
66,61	36,10	- 0,156
79,12	42,90	- 0,173
$\Delta_2 H_m^o = - 0,41 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 11. Variação de entalpia do processo:

Solução B + 73,92 H₂O (l) = Solução C, a 298,15 K

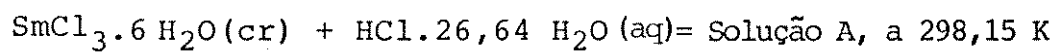
m/mg	n.10 ³ /mol	Q _{obs} /J
119,49	6,63	- 0,508
153,29	8,51	- 0,627
154,53	8,58	- 0,647
160,46	8,90	- 0,718
190,78	10,59	- 0,828
$\Delta_3 H_m^o = - 0,08 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 12. Variação de entalpia do processo:

[Nd(thd)₃] (cr) + HCl.26,64 H₂O(aq) = Solução D, a 298,15 K

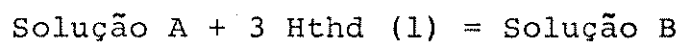
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
12,09	1,74	- 1,363
14,38	2,07	- 1,659
18,53	2,67	- 2,167
18,72	2,70	- 2,280
22,31	3,21	- 2,710
$\Delta_4 H_m^o = - 84,14 \pm 0,93 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 13. Variação de entalpia do processo:



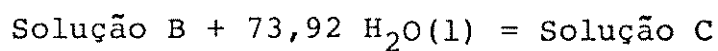
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
28,77	7,89	- 1,797
34,76	9,53	- 3,175
57,54	15,77	- 5,201
60,03	16,50	- 5,249
66,97	18,40	- 5,848
$\Delta_1 H_m^o = - 33,06 \pm 0,93 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 14. Variação de entalpia do processo:



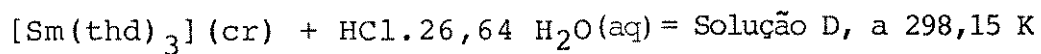
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
43,60	23,70	- 0,059
73,18	39,71	- 0,083
87,20	47,30	- 0,090
90,97	49,40	- 0,095
101,49	55,10	- 0,119
$\Delta_2 H_m^o = -0,20 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 15. Variação de entalpia do processo:



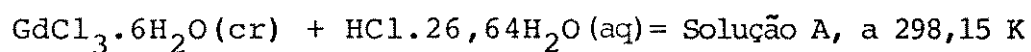
m/mg	$n \cdot 10^3/\text{mol}$	Q_{obs}/J
105,05	5,83	- 0,484
176,33	9,79	- 0,776
210,10	11,66	- 0,737
219,92	12,20	- 0,835
244,54	13,57	- 1,144
$\Delta_3 H_m^{\circ} = -0,07 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 16. Variação de entalpia do processo:



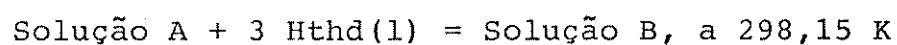
m/mg	$n \cdot 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
8,09	1,16	- 0,835
8,72	1,24	- 0,953
10,78	1,54	- 1,222
11,16	1,59	- 1,259
12,85	1,85	- 1,366
$\Delta_4 H_m^{\circ} = - 76,60 \pm 1,32 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 17. Variação de entalpia do processo:



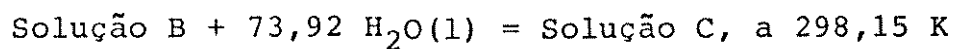
m/mg	$n \cdot 10^5 / \text{mol}$	$Q_{\text{obs}} / \text{J}$
15,13	4,07	- 0,945
18,96	5,10	- 1,160
22,46	6,04	- 1,300
25,19	6,78	- 1,490
43,27	11,60	- 2,477
30,78	8,28	- 1,900
$\Delta_1 H_m^\circ = - 21,52 \pm 0,23 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 18. Variação de entalpia do processo:



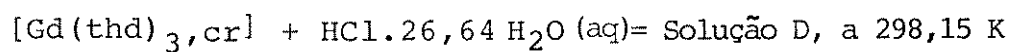
m/mg	$n \cdot 10^5 / \text{mol}$	$Q_{\text{obs}} / \text{J}$
22,50	12,21	- 0,047
28,20	15,30	- 0,061
37,47	20,30	- 0,076
64,36	34,93	- 0,132
$\Delta_2 H_m^\circ = - 0,38 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 19. Variação de entalpia do processo:



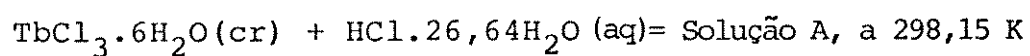
m/mg	$n \cdot 10^3/\text{mol}$	Q_{obs}/J
54,22	3,01	- 0,218
67,95	3,77	- 0,324
90,27	5,01	- 0,429
110,30	6,12	- 0,504
155,06	8,60	- 0,728
$\Delta_3 H_m^\circ = - 0,09 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 20. Variação de entalpia do processo:



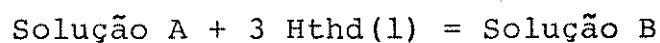
m/mg	$n \cdot 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
3,28	0,46	- 0,180
5,09	0,72	- 0,285
6,79	0,96	- 0,355
8,61	1,22	- 0,460
14,73	2,08	- 0,782
$\Delta_4 H_m^\circ = - 37,37 \pm 0,20 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 21. Variação de entalpia do processo:



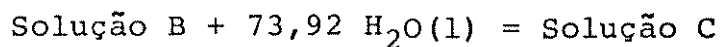
m/mg	$n \cdot 10^5 / \text{mol}$	$Q_{\text{obs}} / \text{J}$
24,87	6,66	- 1,574
25,02	6,70	- 1,535
27,06	7,25	- 1,614
31,93	8,55	- 1,978
51,37	13,76	- 3,228
64,01	17,14	- 3,985
$\Delta_1 H_m^\circ = - 23,38 \pm 0,10 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 22. Variação de entalpia do processo:



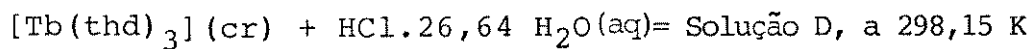
m/mg	$n \cdot 10^5 / \text{mol}$	$Q_{\text{obs}} / \text{J}$
36,82	20,00	- 0,093
37,05	20,10	- 0,094
40,07	21,70	- 0,102
47,28	25,70	- 0,121
76,06	41,30	- 0,197
94,78	51,40	- 0,246
$\Delta_2 H_m^\circ = - 0,48 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 23. Variação de entalpia do processo:



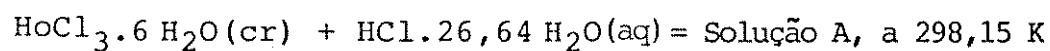
m/mg	n.10 ³ /mol	Q _{obs} /J
88,72	4,92	- 0,422
89,26	4,95	- 0,425
96,54	5,36	- 0,460
113,91	6,32	- 0,543
183,26	10,17	- 0,874
228,36	12,67	- 1,090
$\Delta_3 H_m^\circ = -0,09 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 24. Variação de entalpia do processo:



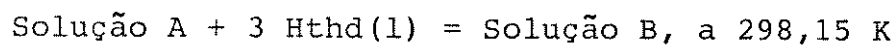
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
6,99	0,99	- 0,641
7,53	1,35	- 0,872
14,61	2,06	- 1,289
25,07	3,54	- 2,058
$\Delta_4 H_m^\circ = -57,90 \pm 0,89 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 25. Variação de entalpia do processo:



m/mg	$n \cdot 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
50,57	13,00	- 3,703
51,79	14,00	- 3,823
56,51	14,90	- 4,067
65,20	17,20	- 4,745
70,62	18,60	- 5,141
$\Delta_1 H_m^{\circ} = -27,56 \pm 0,18 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 26. Variação de entalpia do processo:



m/mg	$n \cdot 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
73,69	40,20	- 0,059
86,17	46,80	- 0,065
95,01	51,60	- 0,072
102,91	55,80	- 0,097
$\Delta_2 H_m^{\circ} = -0,16 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 27. Variação de entalpia do processo:

Solução B + 73,92 H₂O(l) = Solução C; a 298,15 K

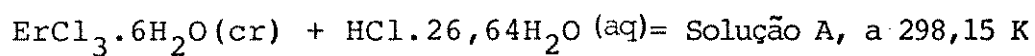
m/mg	n.10 ³ /mol	Q _{obs} /J
177,56	9,85	- 0,756
181,84	10,09	- 0,988
198,41	11,01	- 0,989
207,61	11,52	- 1,008
$\Delta_3 H_m^o = -0,09 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 28. Variação de entalpia do processo:

[Ho(thd)₃]⁺ (cr) + HCl.26,64 H₂O(aq) = Solução D, a 298,15 K

m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
18,19	2,54	- 2,128
19,28	2,70	- 2,338
19,49	2,73	- 2,378
22,35	3,13	- 2,851
26,19	3,66	- 2,905
27,75	3,88	- 3,225
$\Delta_4 H_m^o = -83,00 \pm 1,58 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 29. Variação de entalpia do processo:



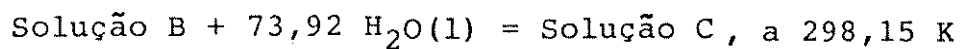
m/mg	$n \cdot 10^5 / \text{mol}$	$Q_{\text{obs}} / \text{J}$
52,32	13,71	- 4,085
57,69	15,11	- 4,151
64,53	16,91	- 4,846
66,58	17,44	- 5,003
86,30	22,61	- 6,207
88,53	23,19	- 6,633
$\Delta_1 H_m^{\circ} = -28,04 \pm 0,29 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 30. Variação de entalpia do processo:



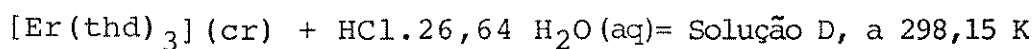
m/mg	$n \cdot 10^5 / \text{mol}$	$Q_{\text{obs}} / \text{J}$
75,78	41,12	- 0,220
83,55	45,34	- 0,243
93,46	50,70	- 0,272
96,43	52,30	- 0,281
124,99	67,80	- 0,366
128,22	69,60	- 0,375
$\Delta_2 H_m^{\circ} = -0,54 \pm 0,01$		

Tabela 31. Variação de entalpia do processo:



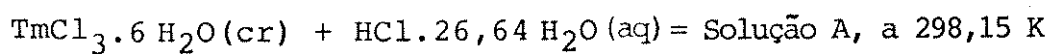
m/mg	n.10 ³ /mol	Q _{obs} /J
182,58	10,13	- 0,851
201,32	11,17	- 0,938
225,19	12,50	- 1,050
232,34	12,89	- 1,082
308,94	17,14	- 1,438
$\Delta_3 H_m^{\circ} = -0,08 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 32. Variação de entalpia do processo:



m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
4,62	0,64	- 0,564
5,85	0,82	- 0,717
6,25	0,87	- 0,763
9,27	1,29	- 1,131
11,29	1,57	- 1,317
11,36	1,58	- 1,412
$\Delta_4 H_m^{\circ} = -86,62 \pm 0,76 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 33. Variação de entalpia do processo:



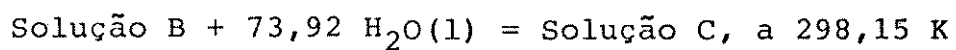
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
39,42	10,30	- 3,153
43,02	11,20	- 3,370
54,48	14,20	- 4,177
76,67	20,00	- 5,846
89,16	23,30	- 6,518
$\Delta_1 H_m^0 = -28,18 \pm 0,31 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 34. Variação de entalpia do processo:



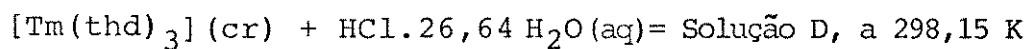
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
56,84	30,80	- 0,070
62,04	33,70	- 0,076
78,56	42,60	- 0,090
110,56	60,00	- 0,141
128,57	69,80	- 0,162
$\Delta_2 H_m^0 = -0,23 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 35. Variação de entalpia do processo:



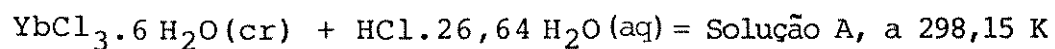
m/mg	n.10 ³ /mol	Q _{obs} /J
136,96	7,60	- 0,670
149,47	8,29	- 0,704
189,29	10,50	- 0,912
266,38	14,78	- 1,220
309,78	17,19	- 1,426
$\Delta_3 H_m^o = -0,08 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 36. Variação de entalpia do processo:



M/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
11,13	1,55	- 1,512
16,12	2,24	- 2,120
17,24	2,40	- 2,414
18,94	2,64	- 2,680
21,04	2,93	- 3,023
21,99	3,06	- 3,055
$\Delta_4 H_m^o = -101,53 \pm 1,02 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 37. Variação de entalpia do processo:



m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
37,61	8,05	- 3,340
48,58	10,40	- 4,445
48,66	10,42	- 4,574
52,28	11,19	- 4,962
59,21	12,68	- 5,224
64,88	13,89	- 6,178
$\Delta_1 H_m^{\circ} = -43,53 \pm 0,56 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 38. Variação de entalpia do processo:



m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
44,50	24,15	- 0,097
61,86	33,57	- 0,131
70,10	38,04	- 0,149
76,79	41,67	- 0,158
$\Delta_2 H_m^{\circ} = -0,38 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 39. Variação de entalpia do processo:

Solução B + 3 Hthd(l) = Solução C, a 298,15 K

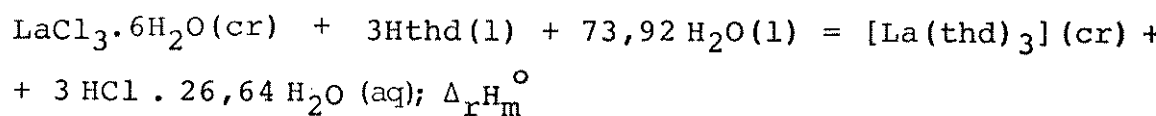
m/mg	n.10 ³ /mol	Q _{obs} /J
107,20	5,95	- 0,498
138,50	7,69	- 0,601
138,76	7,70	- 0,638
149,02	8,27	- 0,776
184,97	10,26	- 0,867
$\Delta_3 H_m^o = -0,09 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 40. Variação de entalpia do processo:

[Yb(thd)₃] (cr) + HCl.26,64 H₂O (aq) = Solução D, a 298,15 K

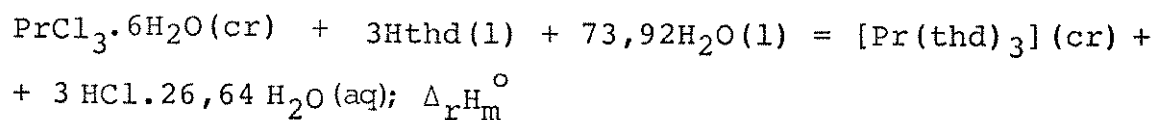
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
11,04	1,53	- 1,523
20,97	2,90	- 2,888
21,04	2,91	- 2,796
21,97	3,04	- 3,185
25,71	3,56	- 3,652
$\Delta_4 H_m^o = -101,71 \pm 1,35 \text{ kJmol}^{-1}$		

Tabela 1. Entalpias de reação-solução para:



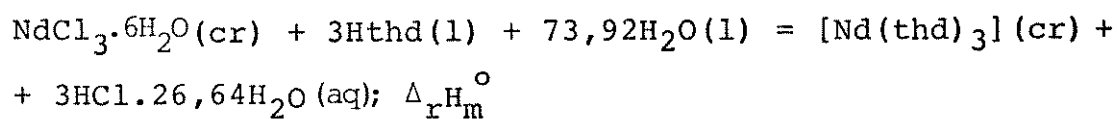
Composto	Solvente Calorimétrico	Número de Experimentos	i	$\Delta_{\text{i}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJmol}^{-1}$
$\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	5	1	$-85,50 \pm 1,37$
$\text{Hthd}(\text{l})$	Solução A	6	2	$-0,26 \pm 0,01$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Solução B	5	3	$-0,09 \pm 0,01$
$[\text{La}(\text{thd})_3](\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	6	4	$-89,55 \pm 0,66$
$\Delta_{\text{r}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ} = -3,38 \pm 1,52 \text{ kJmol}^{-1}$				

Tabela 2. Entalpias de reação-solução para:



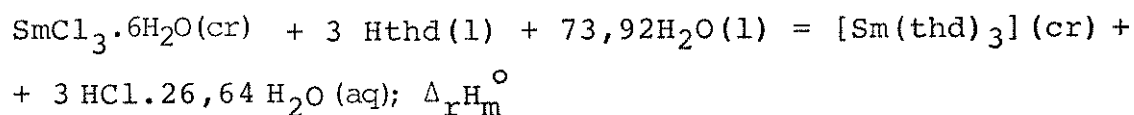
Composto	Solvente Calorimétrico	Número de Experimentos	i	$\Delta_{\text{i}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJmol}^{-1}$
$\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	5	1	$-70,18 \pm 0,77$
$\text{Hthd}(\text{l})$	Solução A	6	2	$-0,41 \pm 0,01$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Solução B	6	3	$-0,08 \pm 0,01$
$[\text{Pr}(\text{thd})_3](\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	5	4	$-78,63 \pm 0,50$
$\Delta_{\text{r}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ} = 1,31 \pm 1,18 \text{ kJmol}^{-1}$				

Tabela 3. Entalpias de reação-solução para:



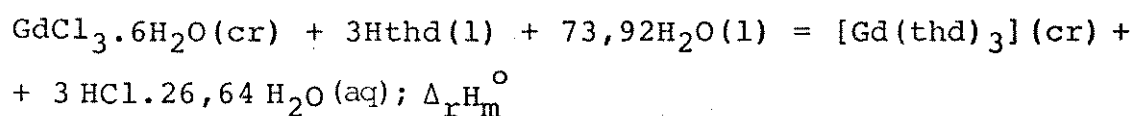
Composto	Solvente Calorimétrico	Número de Experimentos	i	$\Delta_{\text{i}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJmol}^{-1}$
$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	5	1	$-36,46 \pm 0,24$
$\text{Hthd}(\text{l})$	Solução A	5	2	$-0,41 \pm 0,01$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Solução B	5	3	$-0,08 \pm 0,01$
$[\text{Nd}(\text{thd})_3](\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	5	4	$-84,14 \pm 0,93$
$\Delta_{\text{r}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ} = 40,54 \pm 1,21 \text{ kJmol}^{-1}$				

Tabela 4. Entalpias de reação-solução para:



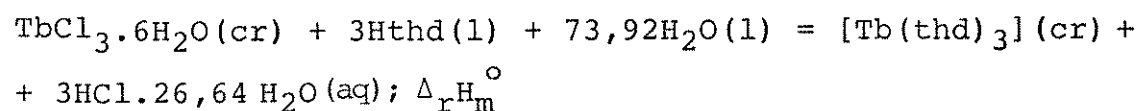
Composto	Solvente Calorimétrico	Número de Experimentos	i	$\Delta_{\text{i}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJmol}^{-1}$
$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	5	1	$-33,06 \pm 0,93$
$\text{Hthd}(\text{l})$	Solução A	5	2	$-0,20 \pm 0,01$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Solução B	5	3	$-0,07 \pm 0,01$
$[\text{Sm}(\text{thd})_3](\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	5	4	$-76,60 \pm 1,32$
$\Delta_{\text{r}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ} = 37,77 \pm 1,78 \text{ kJmol}^{-1}$				

Tabela 5. Entalpias de reação-solução para:



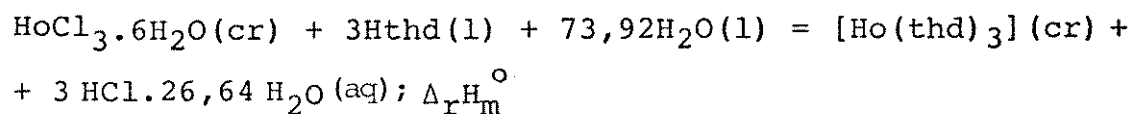
Composto	Solvente Calorimétrico	Número de Experimentos	i	$\Delta_{\text{i}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJmol}^{-1}$
$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	6	1	$-21,52 \pm 0,23$
$\text{Hthd}(\text{l})$	Solução A	4	2	$-0,38 \pm 0,01$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Solução B	5	3	$-0,09 \pm 0,01$
$[\text{Gd}(\text{thd})_3](\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	5	4	$-37,37 \pm 0,20$
$\Delta_{\text{r}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ} = 8,06 \pm 0,80 \text{ kJmol}^{-1}$				

Tabela 6. Entalpias de reação-solução para:



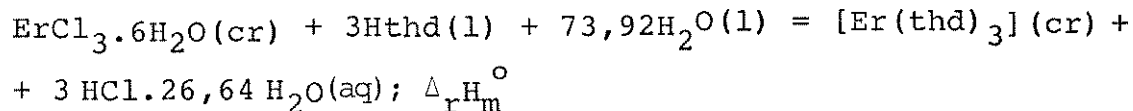
Composto	Solvente Calorimétrico	Número de Experimentos	i	$\Delta_{\text{i}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJmol}^{-1}$
$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	6	1	$-23,38 \pm 0,10$
$\text{Hthd}(\text{l})$	Solução A	6	2	$-0,48 \pm 0,01$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Solução B	6	3	$-0,09 \pm 0,01$
$[\text{Tb}(\text{thd})_3](\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	4	4	$-57,90 \pm 0,89$
$\Delta_{\text{r}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ} = 26,43 \pm 1,16 \text{ kJmol}^{-1}$				

Tabela 7. Entalpias de reação-solução para:



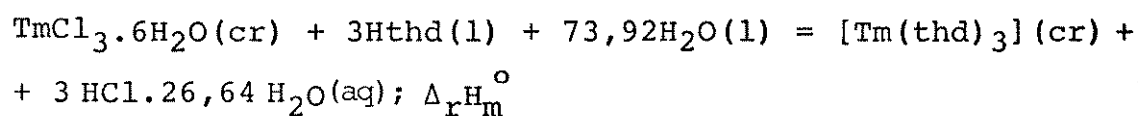
Composto	Solvente Calorimétrico	Número de Experimentos	i	$\Delta_{\text{i}}H_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJmol}^{-1}$
$\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	5	1	$-27,56 \pm 0,18$
$\text{Hthd}(\text{l})$	Solução A	4	2	$-0,16 \pm 0,01$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Solução B	4	3	$-0,09 \pm 0,01$
$[\text{Ho}(\text{thd})_3](\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	6	4	$-83,00 \pm 1,58$
$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ} = 48,31 \pm 1,75 \text{ kJmol}^{-1}$				

Tabela 8. Entalpias de reação-solução para:



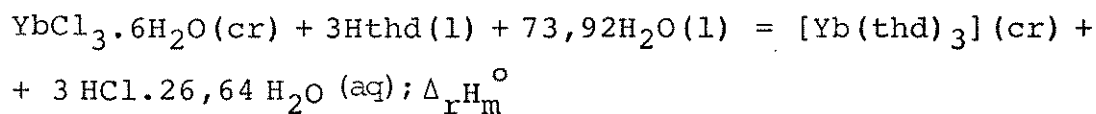
Composto	Solvente Calorimétrico	Número de Experimentos	i	$\Delta_{\text{i}}H_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJmol}^{-1}$
$\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	6	1	$-28,04 \pm 0,29$
$\text{Hthd}(\text{l})$	Solução A	6	2	$-0,54 \pm 0,01$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Solução B	5	3	$-0,08 \pm 0,01$
$[\text{Er}(\text{thd})_3](\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	6	4	$-86,62 \pm 0,76$
$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ} = 51,05 \pm 1,10 \text{ kJmol}^{-1}$				

Tabela 9. Entalpias de reação-solução para:



Composto	Solvente Calorimétrico	Número de Experimentos	i	$\Delta_{\text{i}}H_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJmol}^{-1}$
$\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	5	1	$-28,18 \pm 0,31$
$\text{Hthd}(\text{l})$	Solução A	4	2	$-0,23 \pm 0,01$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Solução B	4	3	$-0,08 \pm 0,01$
$[\text{Tm}(\text{thd})_3](\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	6	4	$-101,53 \pm 1,02$
$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ} = 66,75 \pm 1,30 \text{ kJmol}^{-1}$				

Tabela 10. Entalpias de reação-solução para:



Composto	Solvente Calorimétrico	Número de Experimentos	i	$\Delta_{\text{i}}H_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJmol}^{-1}$
$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	6	1	$-43,53 \pm 0,56$
$\text{Hthd}(\text{l})$	Solução A	5	2	$-0,38 \pm 0,01$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Solução B	5	3	$-0,09 \pm 0,01$
$[\text{Yb}(\text{thd})_3](\text{cr})$	$\text{HCl} \cdot 26,64\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	4	3	$-101,71 \pm 1,35$
$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ} = 50,39 \pm 1,64 \text{ kJmol}^{-1}$				

APÊNDICE C

CAPACIDADE CALORÍFICA PADRÃO DOS QUELATOS EM FASES

SÓLIDA, LÍQUIDA E GASOSA

Tabela 3. Determinação da capacidade calorífica padrão média de
[Pr(thd)₃] em fase sólida

T/K	E $\text{Jg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{mgmv}^{-1}$	Δ_{qs} mVcm^{-1}	H_r $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	Δy cm	$\Delta y'$ cm	m mg	m' mg	$C_{p,m}^{\circ}(\text{cr})$ $\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
356,80	0,9344	0,5	3,0	2,90	0,60	30,70	2,67	1,5084
361,60	0,9589	0,5	3,0	2,85	0,65	30,70	2,67	1,6341
366,40	1,0019	0,5	3,0	2,75	0,55	30,70	2,67	1,3827
371,20	0,9919	0,5	3,0	2,80	0,60	30,70	2,67	1,5084

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{cr}) = 1,51 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$$

Tabela 4. Determinação da capacidade calorífica padrão média de
[Pr(thd)₃] em fase líquida

T/K	E $\text{Jg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{mgmv}^{-1}$	Δ_{qs} mVcm^{-1}	H_r $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	Δy cm	$\Delta y'$ cm	m mg	m' mg	$C_{p,m}^{\circ}(\text{cr})$ $\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
511,40	0,9610	0,5	3,0	3,35	0,55	30,70	2,67	1,4017
513,80	1,0503	0,5	3,0	3,35	0,45	30,70	2,67	1,1468
516,20	0,9642	0,5	3,0	3,35	0,40	30,70	2,67	1,0194
517,40	0,9649	0,5	3,0	3,35	0,35	30,70	2,67	0,8920

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{l}) = 1,12 \pm 0,04 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$$

Tabela 5. Determinação da capacidade calorífica padrão média de $[\text{Nd}(\text{thd})_3]$ em fase sólida

T/K	E $\text{Jg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{mgmv}^{-1}$	Δq_s mVcm^{-1}	H_r $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	Δy cm	$\Delta y'$ cm	m mg	m' mg	$C_{p,m}^{\circ}(\text{cr})$ $\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
421	0,975	0,5	3,0	3,05	1,00	30,70	5,24	1,335
437	1,026	0,5	3,0	2,95	0,80	30,70	5,24	1,068
429	1,000	0,5	3,0	3,00	0,88	30,70	5,24	1,168
441	1,030	0,5	3,0	2,95	0,90	30,70	5,24	1,202

$$C_{p,m}^{\circ} = 1,20 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$$

Tabela 6. Determinação da capacidade calorífica padrão média de $[\text{Nd}(\text{thd})_3]$ em fase líquida

T/K	E	Δq_s	H_r	Δy	$\Delta y'$	m	m'	$C_{p,m}(l)$
	$Jg^{-1}min^{-1}mgmv^{-1}$	$mv cm^{-1}$	$^{\circ}Cmin^{-1}$	cm	cm	mg	mg	$kJmol^{-1}grau^{-1}$
497,50	1,035	0,23	3,0	6,70	1,30	30,73	3,28	1,298
500,50	1,022	0,23	3,0	6,80	1,25	30,73	3,28	1,248
506,50	1,019	0,23	3,0	6,85	1,20	30,73	3,28	1,198
508,50	1,028	0,23	3,0	6,80	1,15	30,73	3,28	1,148

$C_{p,m}(l)^{\circ} = 1,22 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}grau^{-1}$

Tabela 7. Determinação da capacidade calorífica padrão média de
[Sm(thd)₃] em fase sólida

T/K	E $\text{Jg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{mgmv}^{-1}$	Δq_s mVcm^{-1}	H_r $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	Δy cm	$\Delta y'$ cm	m mg	m' mg	$C_{p,m}^{\circ}(\text{cr})$ $\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
426,50	1,1069	0,30	3,0	4,50	1,65	30,70	5,82	1,2871
429,50	1,1230	0,30	3,0	4,45	1,65	30,70	5,82	1,2871
437,50	1,0398	0,30	3,0	4,85	1,80	30,70	5,82	1,4041
440,50	1,0532	0,30	3,0	4,80	1,90	30,70	5,82	1,4821

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{cr}) = 1,37 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$$

Tabela 8. Determinação da capacidade calorífica padrão média de
[Sm(thd)₃] em fase líquida

T/K	E $\text{Jg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{mgmv}^{-1}$	Δq_s mVcm^{-1}	H_r $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	Δy cm	$\Delta y'$ cm	m mg	m' mg	$C_{p,m}^{\circ}(\text{l})$ $\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
481,50	1,0493	0,30	3,0	5,00	2,25	30,70	5,82	1,7009
484,50	1,0518	0,30	3,0	5,00	2,00	30,70	5,82	1,5119
492,50	1,0376	0,30	3,0	5,10	2,25	30,70	5,82	1,7009
495,50	1,0503	0,30	3,0	5,05	2,30	30,70	5,82	1,7387

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{l}) = 1,66 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$$

Tabela 13. Determinação da capacidade calorífica padrão média de
[Ho(thd)₃] em fase sólida

T/K	E $\text{Jg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{mgmv}^{-1}$	Δq_s mVcm^{-1}	H_r $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	Δy cm	$\Delta y'$ cm	m mg	m' mg	$C_{p,m}^{\circ}(\text{l})$ $\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
387,50	0,8251	0,5	3,0	3,45	1,30	30,70	6,84	1,1242
391,50	0,8545	0,5	3,0	3,35	1,25	30,70	6,84	1,5124
397,50	0,8246	0,5	3,0	3,50	1,25	30,70	6,84	1,5124

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{cr}) = 1,38 \pm 0,03 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$$

Tabela 14. Determinação da capacidade calorífica padrão média de
[Ho(thd)₃] em fase líquida

T/K	E $\text{Jg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{mgmv}^{-1}$	Δq_s mVcm^{-1}	H_r $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	Δy cm	$\Delta y'$ cm	m mg	m' mg	$C_{p,m}^{\circ}(\text{l})$ $\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
467,50	0,8523	0,5	3,0	3,65	1,25	30,70	6,84	1,0912
471,50	0,8671	0,5	3,0	3,60	1,20	30,70	6,84	1,0475
477,50	0,8149	0,5	3,0	3,85	1,40	30,70	6,84	1,2221
481,50	0,8071	0,5	3,0	3,90	1,45	30,70	6,84	1,2658

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{l}) = 1,16 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$$

Tabela 17. Determinação da capacidade calorífica padrão média de
[Tm(thd)₃] em fase sólida

T/K	E Jg ⁻¹ min ⁻¹ mgmv ⁻¹	Δ_{qs} mvcm ⁻¹	H _r °Cmin ⁻¹	Δy cm	$\Delta y'$ cm	m mg	m' mg	C _{p,m} ^o (cr) kJmol ⁻¹ grau ⁻¹
386,50	0,8422	0,5	3,0	3,38	0,75	30,70	3,81	1,2698
389,50	0,9437	0,5	3,0	3,03	0,78	30,70	3,81	1,3122
401,50	0,9067	0,5	3,0	3,20	0,75	30,70	3,81	1,2698

$$C_{p,m}^o(cr) = 1,28 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$$

Tabela 18. Determinação da capacidade calorífica padrão média de
[Tm(thd)₃] em fase líquida

T/K	E Jg ⁻¹ min ⁻¹ mgmv ⁻¹	Δ_{qs} mvcm ⁻¹	H _r °Cmin ⁻¹	Δy cm	$\Delta y'$ cm	m mg	m' mg	C _{p,m} ^o (l) kJmol ⁻¹ grau ⁻¹
452,50	0,9229	0,5	3,0	3,30	0,70	30,70	3,81	1,4120
454,50	0,9388	0,5	3,0	3,28	0,73	30,70	3,81	1,4120
455,50	0,9255	0,5	3,0	3,33	0,73	30,70	3,81	1,3237
456,50	0,9264	0,5	3,0	3,33	0,75	30,70	3,81	1,3237

$$C_{p,m}^o(l) = 1,37 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$$

Tabela 19. Determinação da capacidade calorífica padrão média de
[Yb(thd)₃] em fase sólida

T/K	E	Δ_{qs}	H_r	Δy	$\Delta y'$	m	m'	$C_{p,m}^o(cr)$
	Jg ⁻¹ min ⁻¹ mgmv ⁻¹	mvcm ⁻¹	°Cmin ⁻¹	cm	cm	mg	mg	kJmol ⁻¹ grau ⁻¹
353	0,8881	0,5	5,0	5,05	1,25	30,70	3,66	1,3371
363	0,9131	0,5	5,0	5,00	1,30	30,70	3,66	1,3906
349	0,8993	0,5	5,0	4,95	1,20	30,70	3,66	1,2837
367	0,9102	0,5	5,0	5,05	1,35	30,70	3,66	1,4441

$$C_{p,m}^o(cr) = 1,36 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$$

Tabela 20. Determinação da capacidade calorífica padrão média de
[Yb(thd)₃] em fase líquida

T/K	E	Δ_{qs}	H_r	Δy	$\Delta y'$	m	m'	$C_{p,m}^o(l)$
	Jg ⁻¹ min ⁻¹ mgmv ⁻¹	mvcm ⁻¹	°Cmin ⁻¹	cm	cm	mg	mg	kJmol ⁻¹ grau ⁻¹
453	0,9304	0,5	5,0	5,50	1,20	30,70	3,66	1,3280
457	0,9339	0,5	5,0	5,50	1,20	30,70	3,66	1,3280
461	0,9373	0,5	5,0	5,50	1,25	30,70	3,66	1,3833

$$C_{p,m}^o(l) = 1,35 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$$

Tabela 1. Capacidade calorífica padrão de $[\text{La}(\text{thd})_3]$ em fase gasosa

T/K	$C_{p,m}^{\circ}(\text{g})/\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
298,15	0,807
473,00	1,370
498,00	1,440
523,00	1,507
550,41	1,577
$C_{p,m}^{\circ}(\text{g}) = 1,34 \pm 0,08 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$	

Tabela 2. Capacidade calorífica padrão de $[\text{Pr}(\text{thd})_3]$ em fase gasosa

T/K	$C_{p,m}^{\circ}(\text{g})/\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
298,15	0,807
513,00	1,480
523,00	1,507
553,00	1,584
554,93	1,589
$C_{p,m}^{\circ}(\text{g}) = 1,39 \pm 0,09 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$	

Tabela 3. Capacidade calorífica padrão de $[\text{Nd}(\text{thd})_3]$ em fase gasosa

T/K	$C_{p,m}^{\circ}(\text{g})/\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
298,15	0,807
423,00	1,222
493,00	1,426
533,00	1,533
539,30	1,549
$C_{p,m}^{\circ}(\text{g}) = 1,31 \pm 0,08 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$	

Tabela 4. Capacidade calorífica padrão de $[\text{Sm}(\text{thd})_3]$ em fase gasosa

T/K	$C_{p,m}^{\circ}(\text{g})/\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
298,15	0,807
553,00	1,584
563,00	1,609
573,00	1,633
577,44	1,644
$C_{p,m}^{\circ}(\text{g}) = 1,46 \pm 0,11 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$	

Tabela 5. Capacidade calorífica padrão de $[\text{Gd}(\text{thd})_3]$ em fase gasosa

T/K	$C_{p,m}^{\circ}(\text{g})/\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
298,15	0,807
373,00	1,129
453,00	1,312
573,00	1,633
580,20	1,650
$C_{p,m}^{\circ}(\text{g}) = 1,31 \pm 0,11 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$	

Tabela 6. Capacidade calorífica padrão de $[\text{Tb}(\text{thd})_3]$ em fase gasosa

T/K	$C_{p,m}^{\circ}(\text{g})/\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
298,15	0,807
553,00	1,584
563,00	1,609
573,00	1,633
577,98	1,645
$C_{p,m}^{\circ}(\text{g}) = 1,46 \pm 0,11 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$	

Tabela 7. Capacidade calorífica padrão de $[\text{Ho}(\text{thd})_3]$ em fase gasosa

T/K	$C_{p,m}^{\circ}(\text{g})/\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
298,15	0,807
463,00	1,341
493,00	1,426
503,00	1,453
516,66	1,490
$C_{p,m}^{\circ}(\text{g}) = 1,30 \pm 0,06 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$	

Tabela 8. Capacidade calorífica padrão de $[\text{Er}(\text{thd})_3]$ em fase gasosa

T/K	$C_{p,m}^{\circ}(\text{g})/\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
298,15	0,807
563,00	1,609
573,00	1,633
583,00	1,657
586,98	1,666
$C_{p,m}^{\circ}(\text{g}) = 1,47 \pm 0,11 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$	

Tabela 9. Capacidade calorífica padrão de $[\text{Tm}(\text{thd})_3]$ em fase gasosa

T/K	$C_{p,m}^{\circ}(\text{g})/\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
298,15	0,807
468,00	1,356
493,00	1,426
503,00	1,453
504,47	1,457
$C_{p,m}^{\circ}(\text{g}) = 1,30 \pm 0,06 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$	

Tabela 10. Capacidade calorífica padrão de $[\text{Yb}(\text{thd})_3]$ em fase gasosa

T/K	$C_{p,m}^{\circ}(\text{g})/\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$
298,15	0,807
453,00	1,312
463,00	1,341
483,00	1,398
502,70	1,452
$C_{p,m}^{\circ}(\text{g}) = 1,26 \pm 0,05 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$	