

ESTUDO TERMODINÂMICO DA INTERAÇÃO DE
IONS LANTANÍDEOS-(III) E ANION CLORETO EM
N,N-DIMETILACETAMIDA

PEDRO LUIZ O. VOLPE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

ESTUDO TERMODINÂMICO DA INTERAÇÃO DE IONS
LANTANÍDEOS-(III) E ANION CLORETO EM
N,N-DIMETILACETAMIDA

TESE DE DOUTORAMENTO

Pedro Luiz O. Volpe

Orientador Prof.Dr. Aécio Pereira Chagas

Campinas - 1978

Dedico este trabalho:

- aos meus pais por minha formação, pela ajuda e pelo amor que me dedicaram durante toda minha vida.
- à Neusa, André Luiz, José Francisco e Ana Carolina pela motivação, compreensão e apoio.
- à Nídia pelo incentivo.
- à Tereza (in memorian).

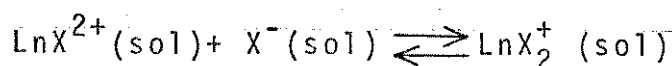
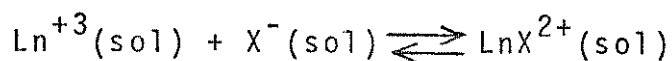
AGRADECIMENTOS

Quero agradecer sinceramente:

- ao amigo Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas, pela orientação deste trabalho.
- à Direção do Instituto de Química da Unicamp, nas pessoas dos Profs.Drs. Giuseppe Cilento, Aécio Pereira Chagas e do saudoso Prof.Dr. Jayr de Paiva Campello.
- aos Profs. Renato Atílio Jorge e Cláudio Airoidi pelas valio sas sugestões e ajuda.
- aos Profs. Oswaldo Espirito Santo Godinho, Matthieu Tubino e José Mazzucco Junior, pelas proveitosas discussões.
- à Sra. Neusa Maria Couto de Moraes, ao Sr. Rinaldo Teixeira de Moraes e à Srta. Cássia Regina Rigoletto, pela ajuda técnica.
- à Srta. Marilza Vezeiaci pelo seu trabalho de datilografia e ao Sr. Celso Craveiro Gusmão pelos desenhos desta tese.
- aos funcionários do Instituto de Química, que de uma forma ou de outra, colaboraram neste trabalho.
- à FINEP, pelo apoio financeiro, permitindo o desenvolvimento do trabalho.

RESUMO

Utilizando-se a técnica das titulações calorimétricas, estudou-se, em solução de N,N-dimetilacetamida (DMA) a 298K, os equilíbrios:



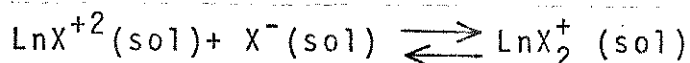
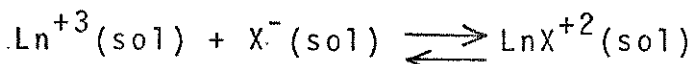
sendo $\text{Ln}^{+3} = \text{Y}$ e elementos lantanídicos (exceto o Pm), $\text{X}^{-} = \text{Cl}$.

Também, quando $\text{Ln}^{+3} = \text{La}$ e Nd e $\text{X}^{-} = \text{Br}$ e NO_3 . Determinou-se as constantes de equilíbrio estequiométricas (K_1 e K_2), bem como a variação de entalpia molar (ΔH_1 e ΔH_2) dessas reações. Os valores de K_1 e K_2 são pequenos da ordem de 10^2 e ΔH_1 e ΔH_2 são endotérmicos (exceto para o Gd, que é exotérmico).

Baseando-se nos dados termodinâmicos, em outros dados existentes e em modelos teóricos, conclui-se que as espécies acima são complexos de esfera interna (par iônico de contato). É discutida a anomalia encontrada no gadolínio.

ABSTRACT

By using the calorimetric titration technique, the following equilibria in N,N-dimethylacetamide(DMA) solutions, at 298K, have been studied:



where $\text{Ln}^{+3} = \text{Y}$ and lanthanide elements (except Pm), and $\text{X}^{-} = \text{Cl}$. Also, when $\text{Ln}^{+3} = \text{La}$ and Nd and $\text{X}^{-} = \text{Br}$ e NO_3 . The stoichiometric equilibrium constants (K_1 and K_2) of the reactions above were determined, as well as the molar enthalpy changes (ΔH_1 and ΔH_2). K_1 and K_2 are of the order of 10^2 , and ΔH_1 and ΔH_2 are endothermic, except in the case of gadolinium, which are exothermic.

Based on our thermodynamic results, on literature data and on theoretical models, it was concluded that the complex species above correspond to the inner sphere (ionic pair contact). The anomaly found in the case of gadolinium is discussed.

INDICE

I - INTRODUÇÃO

1. Revisão da literatura.....	1
2. Objetivo do trabalho.....	3

II - PARTE EXPERIMENTAL

3. Preparação dos reagentes e soluções.....	5
3.1. N,N-Dimetilacetamida.....	5
3.2. Preparação dos compostos de adição entre perclo ratos de lantanídeos e DMA.....	5
3.3. Preparação das soluções para as titulações calo rimétricas.....	5
3.4. Soluções de THAM, usadas para a calibração do calorímetro.....	6
4. Titulações calorimétricas.....	6
4.1. Descrição do sistema calorimétrico.....	7
4.2. Calibração da temperatura do termostato do calo rímetro.....	8
4.3. Uma experiência de titulação típica.....	9
4.4. Calibração do calorímetro.....	19
5. Cálculos.....	24
5.1. Método Gráfico.....	24
5.2. Cálculo numérico.....	28
5.3. 1º Programa.....	29
5.4. 2º e 3º Programas.....	31

III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

6. Resultados.....	36
6.1. Constantes de equilíbrio e funções termodinâmicas	36

6.2. Curvas de distribuição das espécies presentes em equilíbrio.....	46
6.3. "Calor integral" de diluição dos compostos de adição de lantanídeos.....	58
6.4. Estimativa dos erros.....	59
7. Discussão dos Resultados.....	63
7.1. Solvatação de ions em DMA.....	64
7.2. A interação cátion-anion num solvente.....	69
7.3. Transições hipersensitivas.....	69
7.4. A "quebra do gadolínio".....	70
7.5. Conclusões finais.....	73
IV - <u>APÊNDICE</u>	
8.1. Tabelas e gráficos das Titulações calorimétricas.....	74
8.2. Diagramas de blocos dos programas.....	144
8.3. Listagem dos programas.....	147
V - <u>BIBLIOGRAFIA</u>	150

SÍMBOLOS E ABREVIações

ΔH = variação de entalpia (ver secção 6.1)

ΔH^\ominus = variação de entalpia padrão (ver secção 6.1)

\ominus = designa função padrão (ver secção 6.1.)

DMA = N,N-Dimetilacetamida

THAM= Tris(hidroximetil)aminometano

Q_{obs} = variação de entalpia observada (ver secção 4.3)

Q_{calc} = variação de entalpia calculada (ver secção 5.2)

Ln = símbolo utilizado para representar os elementos lantanídeos e o Ítrio

K = constante de equilíbrio estequiométrica

K^\ominus = constante de equilíbrio termodinâmica padrão

ΔG^\ominus = variação de energia de Gibbs padrão (ver secção 6.1)

ΔS^\ominus = variação de entropia padrão (ver secção 6.1)

(sol) = designa espécie em solução

ΔH^\ominus_{dil} = variação de entalpia padrão de diluição (ver secção 4.4)

ΔH^\ominus_{prot} = variação de entalpia padrão de protonação (ver secção 4.4)

ΔH_{dil} = "calor integral" de diluição (ver secção 6.3)

$\Delta H^\ominus_{hidrol}$ = variação de entalpia padrão de hidrólise (ver secção 4.4)

V = volume

n = quantidade de substância

C = concentração

[X] = concentração da espécie X

I - INTRODUÇÃO

1. Revisão da Literatura

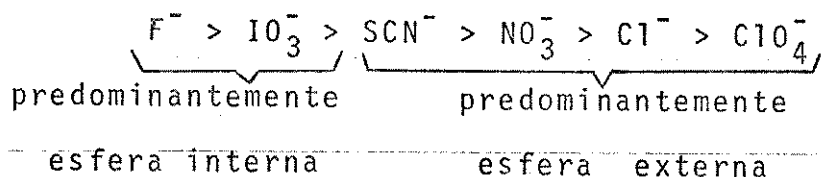
As interações de ions lantanídeos(III) e anions em solventes não aquosos têm sido pouco estudadas, ao contrário dos sistemas aquosos que receberam mais atenção. Preocupando-se com interações desses cátions com anions inorgânicos, foi feito um levantamento bibliográfico, onde verificou-se que os trabalhos relatados podiam ser divididos em quatro grupos:

1º grupo: Estudos em que se procura discutir a formação ou não de pares iônicos em solução. Neste grupo estão os trabalhos de Moeller e colaboradores⁽¹⁻³⁾, Krumholz^(4,5), Vicentini e colaboradores⁽⁶⁻⁹⁾ e de outros autores⁽¹⁰⁻¹³⁾. Nestes trabalhos foram utilizadas medidas de solubilidade e condutividade em vários solventes não aquosos (com excessão da ref. 5) e a conclusão é que na maioria das vezes há uma interação (formação de par iônico) entre o ion Ln^{+3} e anions Cl^- , Br^- , I^- , Ac^- , NO_3^- .

2º grupo: Aqui se concentram trabalhos em que se determinam parâmetros termodinâmicos (K^\ominus , ΔH^\ominus , ΔG^\ominus , ΔS^\ominus) e, baseados também em dados espectroscópicos, procura-se discutir se o par iônico formado é de esfera interna (par iônico de contato) ou de esfera externa (par iônico em que há uma molécula do solvente entre os ions). Neste campo, as principais contribuições são de Choppin e colaboradores⁽¹⁴⁻²⁵⁾. Muitos outros autores também tem contribuido de maneira significativa⁽²⁶⁻³⁵⁾.

Nestes trabalhos foram utilizadas as mais diversas técnicas para a determinação dos parâmetros termodinâmicos (extração com solvente, potenciometria, calorimetria, etc.). A grande maioria dos estudos são em solução aquosa, e uma conclusão geral

foi tirada por Choppin⁽²³⁾, em que a formação de pares iônicos de ions lantanídeos(III) com anions segue a sequência de estabilidade:



ou seja, a estabilidade é função da basicidade do anion, assim também a formação do par iônico de esfera interna.

3º grupo: Trata-se de estudos semelhantes aos do 2º grupo, envolvendo anions orgânicos e moléculas neutras. Tendo em vista os objetivos deste trabalho (item 2), as referências (36-64) correspondem a alguns artigos que julgamos mais interessantes.

4º grupo: Estudos baseados em difração de raio-X e em espectroscopia que visam discutir o número de coordenação do lantanídeo, bem como quais os átomos coordenantes em solução. Os poucos trabalhos deste tipo são devidos a Wertz e colaboradores⁽⁶⁵⁻⁶⁷⁾, que através de difração de raio-X e de outras técnicas espectroscópicas, mostraram resultados bastante interessantes:

a) Em solução aquosa de $LaCl_3$ com HCl 10M a esfera interna do cation é ocupada exclusivamente por oxigênio⁽⁶⁵⁾.

b) Em solução metanólica de $LaCl_3$ a espécie predominante é $[La(CH_3OH)_5Cl_3]$ ⁽⁶⁶⁾.

c) Soluções de $NdCl_3$ em HCl aquoso 10M, metanol e água, as espécies predominantes são $[Nd(H_2O)_7Cl]^{2+}$, $[Nd(H_2O)_6Cl_2]^+$ e $[Nd(H_2O)_8]^{3+}$, respectivamente⁽⁶⁷⁾.

Estes autores concluem ainda que a água é mais nucleófila perante o Ln^{+3} que o cloreto ou o metanol e que o número

médio de coordenação do metal não varia com a mudança de condições, mudando apenas o ligante.

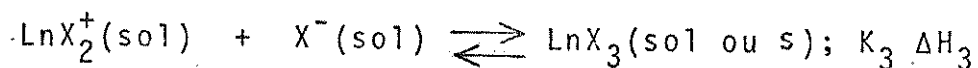
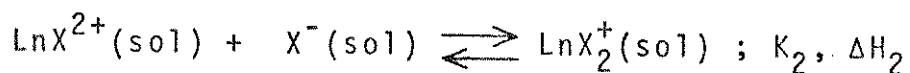
2. Objetivo do Trabalho

Moeller e Vicentini⁽⁶⁸⁾ trabalhando com percloratos de lantanídeos, verificaram que a N,N-Dimetilacetamida (DMA) forma compostos de adição estáveis com estes percloratos, bem como com nitratos⁽⁶⁾, cloretos⁽⁷⁾, brometos⁽⁸⁾ e que estes compostos de adição são também solúveis em excesso de DMA.

Foi constatado por Airoidi e Vicentini^(9,69) que em solução de percloratos de terras raras em DMA, há uma interação entre estes cátions com os ânions Cl^- , Br^- e NO_3^- , evidenciando a formação de espécies LnX^{2+} , LnX_2^+ e LnX_3 , naturalmente solvatadas. Esta constatação foi feita através de estudos espectrofotométricos e condutométricos, porém, não foi possível de ser feita uma caracterização quantitativa desta interação. Além disso, não foi constatada a presença de espécies aniônicas como são conhecidas com outros ions de metais de transição⁽⁷⁰⁾.

Recentemente, Vicentini e Araujo⁽⁷¹⁾ estudaram a interação entre ions lantanídeos(III) (Pr, Nd, Ho, Er) e o ion azoteto em DMA, através de titulações condutométricas e determinações espectrofotométricas. Em ambos os casos, foi constatada a existência das espécies LnN_3^{2+} , $\text{Ln}(\text{N}_3)_2^+$ e $\text{Ln}(\text{N}_3)_3$ inclusive a espécie aniônica $\text{Ln}(\text{N}_3)_5^{2-}$ em solução. Não foi feita também uma caracterização quantitativa desta interação.

O objetivo deste trabalho é fazer um estudo quantitativo do sistema ions lantanídeos(III), anion cloreto e DMA, envolvendo os seguintes equilíbrios em solução:



Estudaremos também a interação dos ions La^{+3} e Nd^{+3} com Br^{-} e NO_3^{-} .

Este estudo será feito utilizando-se a técnica da titulação calorimétrica, a qual, possibilitará a determinação simultânea das constantes de equilíbrio (K) e as variações de entalpia (ΔH).

O alto poder ionizante da DMA e a capacidade praticamente nula de coordenação do ion perclorato possibilita o estudo deste sistema (70).

Espera-se desta forma, dar uma contribuição para o esclarecimento deste tipo de interação cation-anion, muito importante, porém, ainda pouco estudada fora do âmbito da solução aquosa.

II - PARTE EXPERIMENTAL

3. Preparação dos reagentes e soluções

3.1. N,N-Dimetilacetamida

A DMA (Carlo Erba, Merck ou Riedel) foi tratada segundo o método descrito por Schulbach e Drago⁽⁷²⁾.

3.2. Preparação dos compostos de adição entre percloratos de lantanídeos e DMA

Os compostos de adição dos percloratos de todos os elementos de terras raras inclusive o ítrio, de composições $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$); $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$) e $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Tm, Yb, Lu}$) foram obtidos a partir dos produtos hidratados por meio da reação com DMA segundo o processo descrito por Moeller e Vicentini⁽⁷³⁾ e também por Airolidi⁽⁷⁴⁾. O perclorato hidratado foi obtido a partir do óxido (carbonato no caso do Ce) e do ácido perclórico (Carlo Erba). Os óxidos empregados (Fluka, Sigma, BDH, Koch-Ligth - ou Schuchardt) foram de pureza 99,9%.

3.3. Preparação das soluções para as titulações calorimétricas

Na preparação das soluções, foi necessário trabalhar rapidamente durante as pesagens. Todo o manuseio dos sólidos e transferência do pesa-filtro para o balão volumétrico foram feitas dentro da câmara seca (umidade relativa mantida em torno de 15%) pois todos os compostos de lantanídeos empregados são higroscópicos. O material volumétrico (balão e pipeta) foram prè-

viamente calibrados. Nas pipetagens, fizemos sempre o uso de um pipetador. Os sólidos, cloreto de lítio, brometo e nitrato de sódio foram triturados na câmara seca e em seguida, secos em linha de vácuo e com banho de óleo a -130°C .

Foram preparadas as soluções em DMA, de cloreto de lítio (Carlo Erba), brometo de sódio (Carlo Erba) e nitrato de sódio (Carlo Erba). Todas, foram feitas por pesagem do sal sólido e depois dissolvido no balão volumétrico.

3.4. Soluções de THAM, usadas para a calibração do calorímetro

O tris(hidroximetil)aminometano, THAM (Carlo Erba), foi triturado e em seguida sublimado a vácuo e mantido em atmosfera de nitrogênio. A sua pureza foi determinada por titulação potenciométrica com HCl 0,0998M, mostrando-se ser 99,86% molar (a diferença para 100% foi atribuída à água⁽⁷⁵⁾).

Durante todo o procedimento da pesagem do THAM, utilizou-se a câmara seca. As soluções foram feitas usando-se água isenta de CO_2 . Cada solução foi usada imediatamente após a sua preparação.

4. Titulações Calorimétricas

A titulação calorimétrica^(76,77) é uma técnica que permite a medida da constante de equilíbrio K e da variação de entalpia ΔH numa reação. Essencialmente, consiste numa titulação feita dentro de um calorímetro.

A adição do titulante pode ser contínua ou incremental (foi feita a incremental). Para cada adição, uma variação de entalpia Q_{obs} foi medida. Com os dados obtidos, construiu-se o gráfi

co ΣQ_{obs} em função do volume V do titulante adicionado, figura (3). Cada adição corresponde a um experimento de calorimetria clássica. Veremos mais adiante, como é possível obter-se K e ΔH a partir destes dados.

4.1. Descrição do sistema calorimétrico

Foi utilizado o sistema calorimétrico de precisão LKB-8700-2, cujo diagrama de blocos é mostrado na Figura(1).

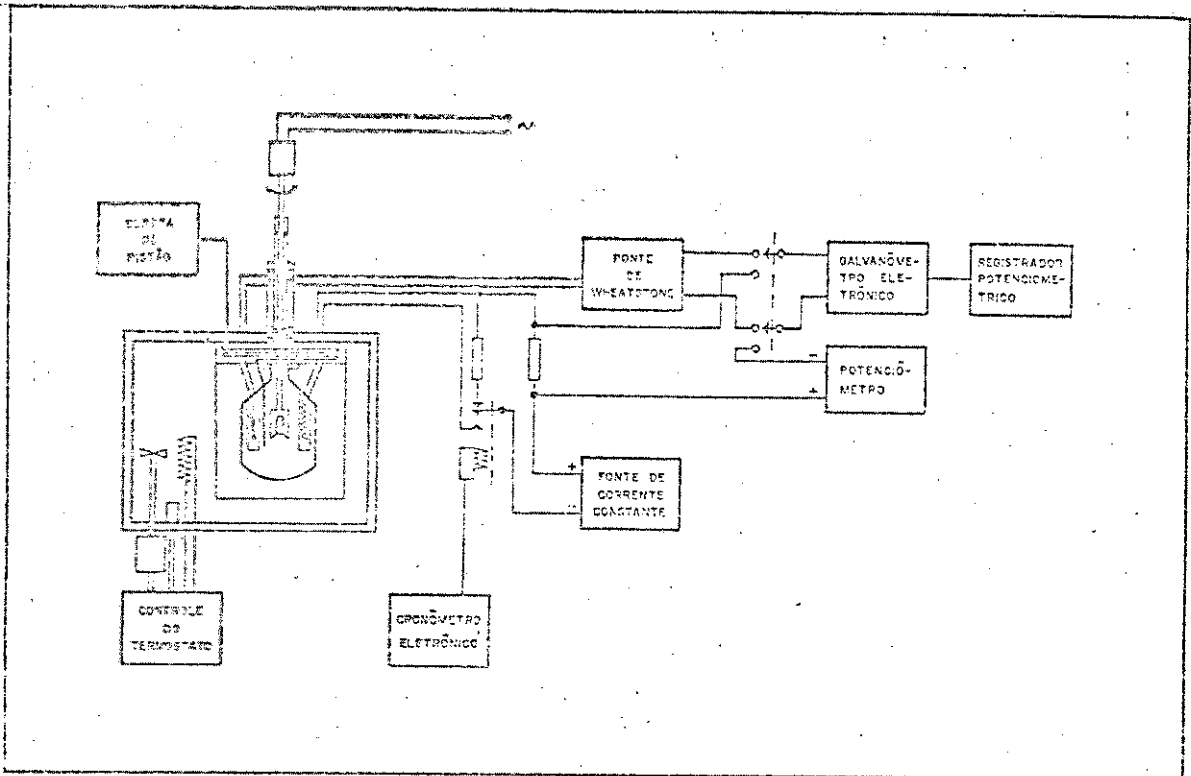


Fig. 1 - Diagrama de blocos do sistema calorimétrico LKB-8700-2

O vaso calorimétrico (vidro de borossilicato), o qual contém um termistor, um resistor de aquecimento de 50Ω e um tubo capilar para a entrada do titulante é ligado ao topo do recipiente do calorímetro feito de bronze cromado. Dentro do vaso calorimétrico há um agitador de ouro. O vaso contém um volume de 100 ml e a titulação calorimétrica é iniciada adicionando-se o titulante através do tubo capilar. O titulante é termostatizado numa serpentina e a titulação foi feita usando uma bureta au

tomática (Metrohm Herisau, mod. Multi-Dosimat E 415) que permi
tia leitura até 0,005 ml.

O recipiente de bronze cromado é mergulhado no termosta
to contendo água, cuja temperatura pode ser mantida constante a
 $-0,001^{\circ}\text{C}$. Esta estabilidade é obtida pelo controlador proporcio
nal e também usando um outro termostato externo a $24,0^{\circ}\text{C}$ (Heto,
mod. Hetotherm), não mostrado no esquema, cuja temperatura é con
trolada independentemente e pré-termostatizada também por um ou
tro termostato com unidade de refrigeração, a -18°C (Braun, mod.
Frigomix) também não mostrado no esquema.

O termistor (~ 2000 ohms, coeficiente de temperatura de
 $\sim 80 \text{ ohm.K}^{-1}$ a 298K) é ligado a um dos braços da ponte de Wheats
tone (seis décadas, 0,01 a 6.111,11 Ω), utilizando-se como detec
tor de zero um galvanômetro eletrônico (Hewlett-Packard 419A) e
cuja saída está acoplada a um registrador potenciométrico (Goerz
Electro, mod. Servogor S).

O calorímetro é calibrado eletricamente por meio do re
sistor, cronômetro eletrônico e uma fonte de corrente (mais estã
vel do que 1:50.000, potência de saída regulável entre 20 a
500 mW). A medida da resistência é feita pelo potenciômetro (in
tervalo 0,99000 a 1,01199 V, precisão 1:50.000).

4.2. Calibração da temperatura do termostato do calorímetro

O termostato do sistema calorimétrico LKB-8700-2 foi
ajustado a uma temperatura de $(25,00 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$, usando um termô
metro com leitura até de $0,01^{\circ}\text{C}$ (com o auxílio de uma lupa) prè
viamente aferido neste laboratório^(78,79). Os dados obtidos re
ferem-se então à temperatura de $(298,17 \pm 0,05)\text{K}$, que para sim
plificar mencionaremos apenas 298K.

4.3. Uma experiência de titulação típica

As titulações calorimétricas envolvendo o sistema ions lantanídeos (e o ítrio) - ion cloreto, foram feitas usando-se o equipamento descrito no ítem 4.1. Somente para os ions La^{+3} e Nd^{+3} foi estêndido o estudo com os ions brometo e nitrato.

O titulante, uma solução de cloreto de lítio em DMA ($2,52 \times 10^{-1} \text{M}$ e $3,6 \times 10^{-1} \text{M}$), foi adicionada a uma solução de $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{xDMA}$ ($X = 6,7$ ou 8) em DMA ($5,0 \times 10^{-2} \text{M}$) no vaso calorimétrico. As curvas de temperatura (ou entalpia) em função do tempo obtidas, estão exemplificadas na figura (2). (Esta figura é somente parte do registro da titulação calorimétrica de Nd^{+3} com Cl^- e as respectivas calibrações elétricas). O cálculo da variação de entalpia em cada adição, Q_{obs} , foi feito de acordo com o método de Dickinson⁽⁸⁰⁻⁸²⁾, utilizando-se quando necessário, um planímetro.

Passando-se uma corrente elétrica i em um intervalo de tempo t no resistor de calibração de resistência R , o calor dissipado na mesma (efeito Joule) será de:

$$Q_{\text{ca\i lib}} = Ri^2t$$

Isto corresponderá a uma variação de entalpia no sistema praticamente igual a Q_{obs} . Observa-se um deslocamento d' no registrador. Um deslocamento d na adição do titulante corresponderá então a variação de entalpia:

$$Q_{\text{obs}} = \frac{d}{d'} Ri^2T$$

Esta igualdade é válida para um calorímetro isoperibólico (como é o caso) e para um detector de zero (galvâmetro eletrônico de alta impedância ($\sim 10^5 \Omega$) montado na ponte de Wheatstone.

CZ: 50 47 06

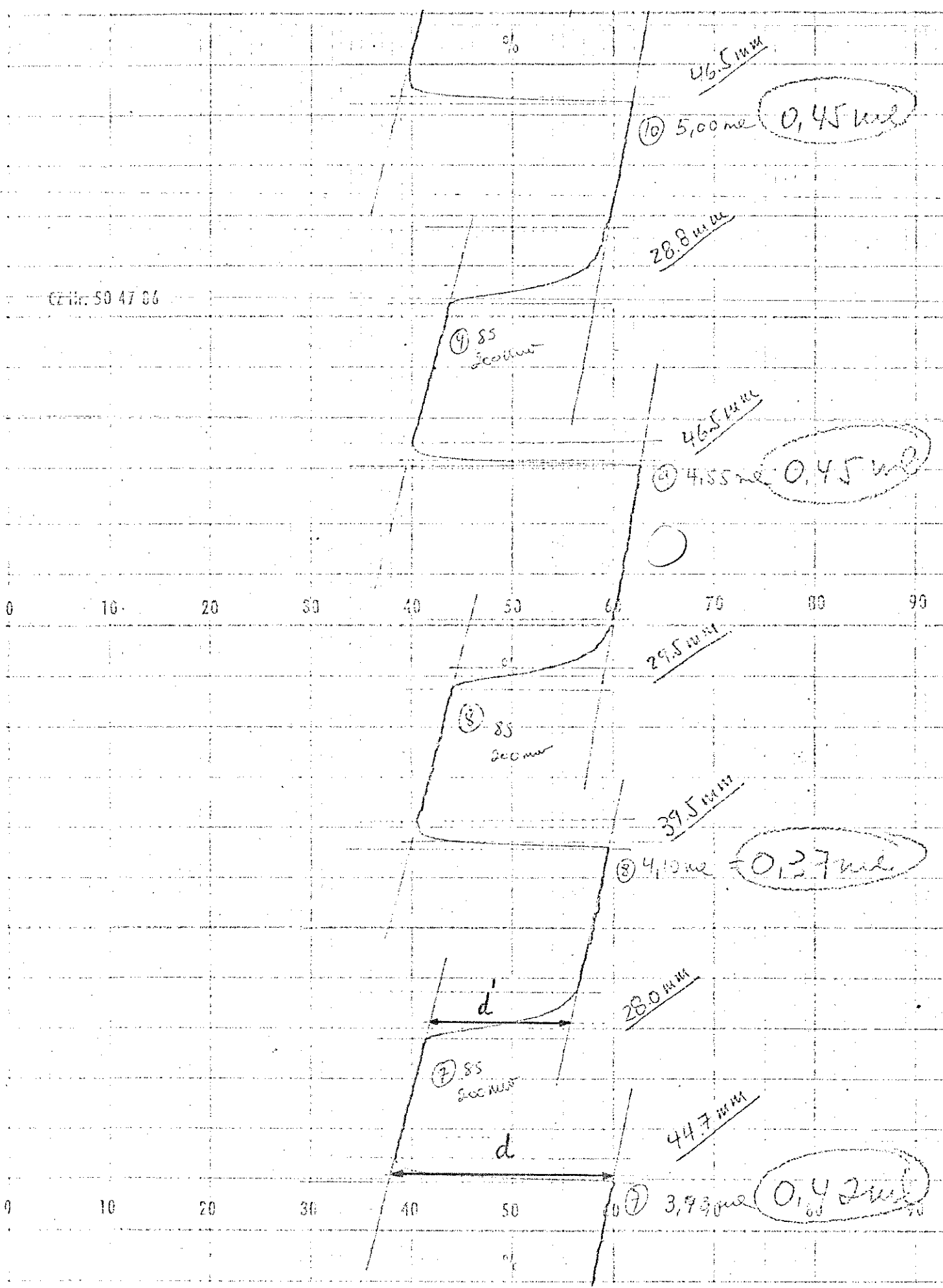


Fig. 2 - Temperatura(ou entalpia) em função do tempo.

Desta maneira, a escala do registrador fica "calibrada diretamente em entalpia".

A cada adição de um pequeno volume de titulante (0,5 a 1,0 ml) uma variação de entalpia, Q_{obs} , foi medida. Para exemplificar os dados obtidos para La^{+3} , Gd^{+3} e Tm^{+3} estão nas tabelas (1), (4) e (7). Da mesma maneira, foi feita uma "titulação", onde todas as espécies estavam presentes, menos o perclorato de lantanídeo, obtendo-se assim, a correção do efeito de diluição do titulante. Os dados obtidos estão nas tabelas (3) e (6). A correção devido a diluição do titulado foi feita repetindo-se a "titulação" inicial sem cloreto de lítio no titulante e os dados obtidos estão nas tabelas (2), (5) e (8). Os resultados são mostrados nas figuras (3), (4) e (5) onde há: curva A para a titulação, curva B para a correção da diluição do titulado, curva C para a correção da diluição do titulante e curva D, a resultante ou seja, a soma algébrica das curvas A, B e C. Num ponto qualquer, Q_D , a variação de entalpia correspondente da curva D é então:

$$Q_D = Q_A - Q_B - Q_C$$

sendo Q_A , Q_B e Q_C os pontos correspondentes das curvas A, B e C.

Em todas as titulações Q_B e Q_C são negativos, ou seja, correspondem a efeitos exotérmicos, enquanto Q_A e Q_D positivos, correspondem a efeitos endotérmicos com excessão do gadolínio figura (4).

Cada titulação calorimétrica, bem como as diluições do titulante e titulado, foram realizadas em duplicata, perfazendo um total de mais de 100 experimentos.

TABELA 1

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de La^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,28	1,59	1,59
90,69	2,34	3,93
91,10	2,32	6,25
91,49	2,20	8,45
91,82	1,90	10,35
92,18	1,95	12,30
92,56	2,09	14,39
92,88	1,74	16,13
93,30	2,38	18,51
93,73	2,37	20,88
94,15	2,23	23,11
94,55	2,09	25,20
94,94	2,04	27,20
95,34	2,12	29,36
95,79	2,33	31,69
96,18	1,94	33,63
96,59	2,02	35,65
97,01	2,11	37,76
97,46	2,22	39,98
98,01	2,73	42,71
98,45	2,10	44,81
98,83	1,79	46,60
99,46	2,95	49,56
100,04	2,62	52,18

TABELA 2

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de La^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,02	- 0,12	- 0,12
92,10	- 0,14	- 0,26
93,20	- 0,17	- 0,43
94,32	- 0,15	- 0,58
95,42	- 0,12	- 0,70
96,44	- 0,08	- 0,78
97,44	- 0,06	- 0,84
98,88	- 0,09	- 0,93
100,08	- 0,09	- 1,02

TABELA 3

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,10	- 3,01	- 3,01
92,15	- 2,48	- 5,49
93,20	- 2,29	- 7,78
94,24	- 2,07	- 9,85
95,32	- 1,98	-11,83
96,33	- 1,81	-13,64
97,38	- 1,78	-15,42
98,45	- 1,73	-17,15
99,05	- 0,89	-18,04
100,11	- 1,61	-19,65

TABELA 4

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação
de Gd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,30	- 0,14	- 0,14
90,76	- 0,22	- 0,36
91,31	- 0,21	- 0,57
91,91	- 0,29	- 0,86
92,60	- 0,32	- 1,18
93,55	- 0,49	- 1,67
94,58	- 0,50	- 2,17
95,05	- 0,23	- 2,40
96,12	- 0,52	- 2,92
97,14	- 0,48	- 3,40
98,22	- 0,62	- 4,02
99,29	- 0,66	- 4,68
100,02	- 0,41	- 5,09

TABELA 5

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de Gd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,07	- 0,19	- 0,19
92,11	- 0,16	- 0,35
93,06	- 0,15	- 0,50
94,13	- 0,14	- 0,64
95,17	- 0,12	- 0,76
96,14	- 0,11	- 0,87
97,12	- 0,11	- 0,98
98,30	- 0,17	- 1,15
99,44	- 0,15	- 1,30
100,06	- 0,09	- 1,39

TABELA 6

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de Cl^- $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,87	- 2,06	- 3,37
92,89	- 1,68	- 5,05
93,93	- 1,60	- 6,65
95,04	- 1,61	- 8,26
96,19	- 1,63	- 9,89
97,31	- 1,48	-11,37
98,35	- 1,30	-12,67
99,28	- 1,07	-13,74
100,34	- 1,26	-15,00

TABELA 7

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação
de Tm^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^- $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,54	2,36	2,36
91,13	2,58	4,94
92,15	4,54	9,48
93,24	4,94	14,42
94,28	4,75	19,17
95,30	4,55	23,72
96,54	5,71	29,43
97,56	4,72	34,15
98,58	4,79	38,94
99,44	4,11	43,05
100,01	2,71	45,76

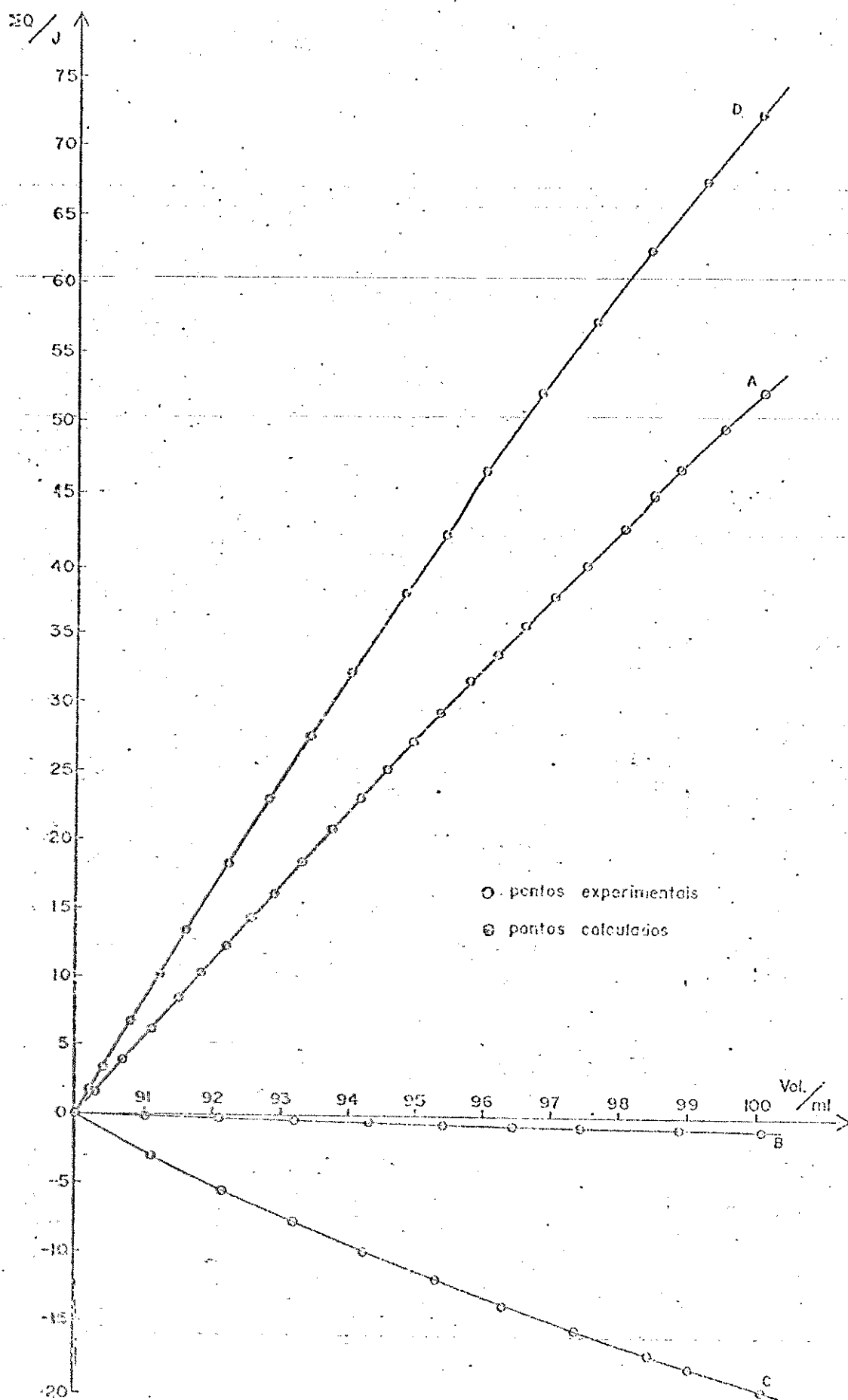


Fig. 3 - Titulação calorimétrica de $La^{+3} 5,0 \times 10^{-2} M$ com $Cl^{-} 3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA.

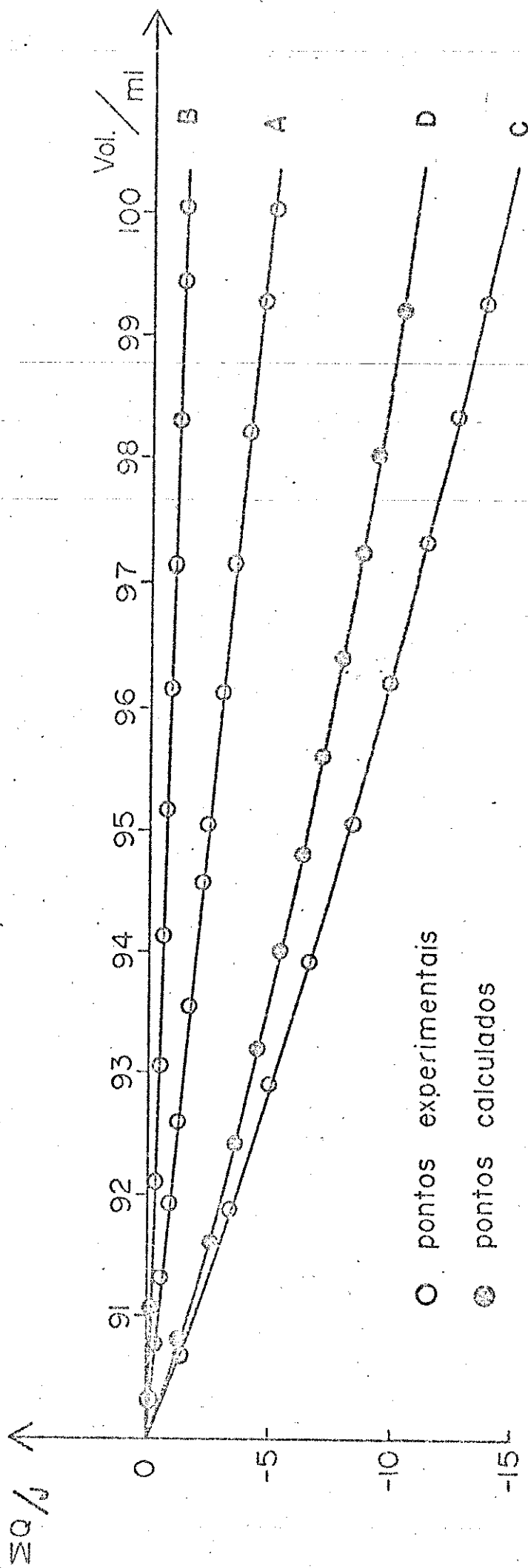


Fig. 4 - Titulação calorimétrica de Gd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

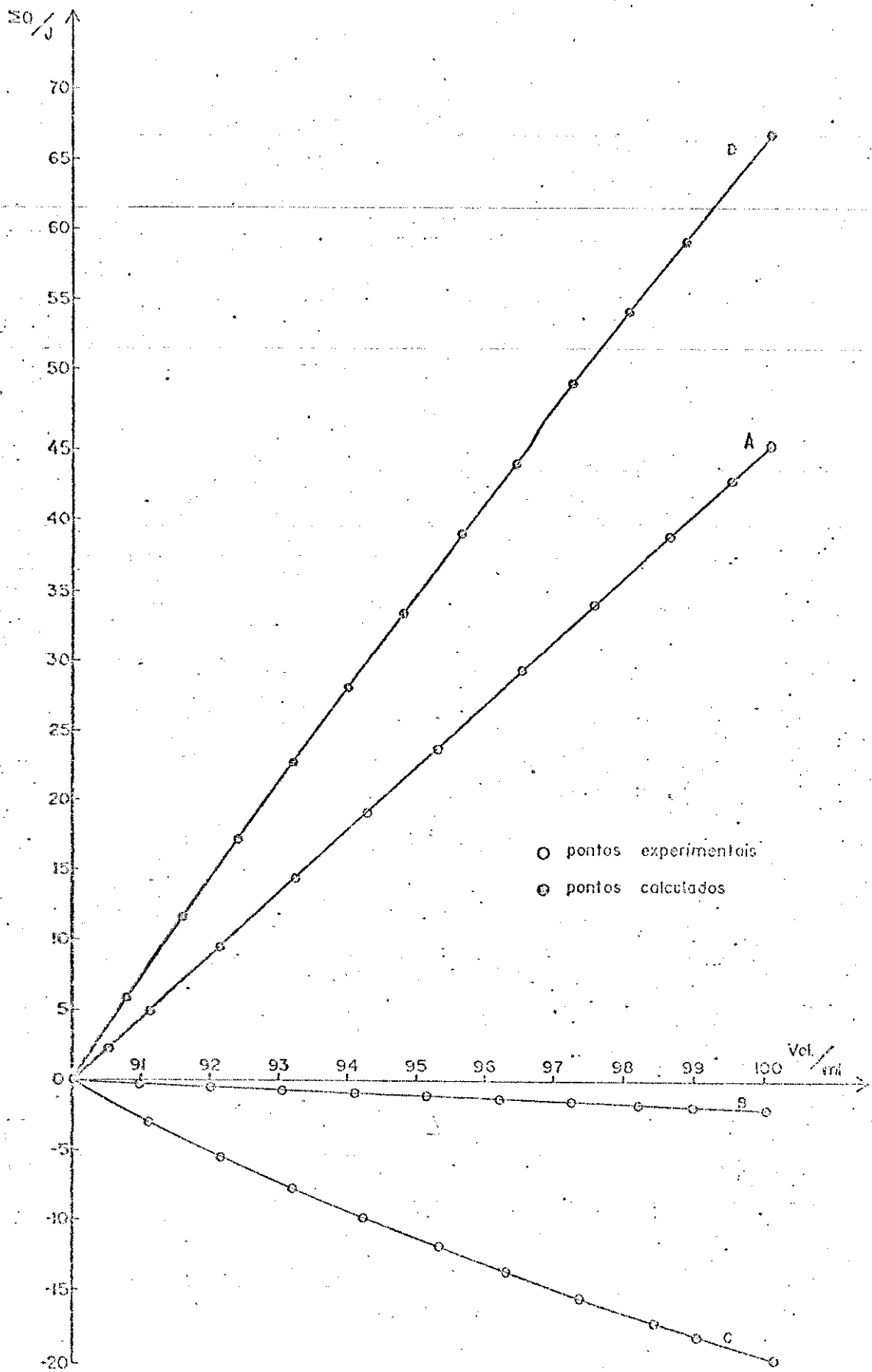


Fig. 5 - Titulação calorimétrica de Tm^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA.

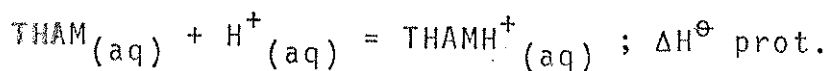
TABELA 8

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de Tm^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,09	- 0,19	- 0,19
92,11	- 0,17	- 0,36
93,09	- 0,14	- 0,50
94,12	- 0,14	- 0,64
95,06	- 0,12	- 0,76
96,12	- 0,11	- 0,87
97,24	- 0,12	- 0,99
98,28	- 0,16	- 1,15
99,26	- 0,15	- 1,30
100,01	- 0,09	- 1,39

4.4. Calibração do Calorímetro

Os calorímetros utilizados para a medida de entalpia numa titulação calorimétrica, são calibrados eletricamente. Entretanto, é conveniente testar a exatidão e a reprodutividade desta calibração elétrica repetindo uma reação química cuja variação de entalpia tenha sido bem estabelecida. Atualmente a reação recomendada para tal⁽⁸³⁻⁹³⁾, em calorimetria em solução, é a protonação do tris(hidroximetil)aminometano (THAM) em solução aquosa ou seja:



O titulante, uma solução aquosa de HCl 0,1M foi adiciono

nado a solução de THAM 0,01M no vaso calorimétrico. Para cada adição de um pequeno volume de titulante, uma variação de entalpia Q_{obs} foi medida (método descrito no item 4.3). A figura (6) mostra o gráfico de ΣQ_{obs} em função do volume de HCl adicionado.

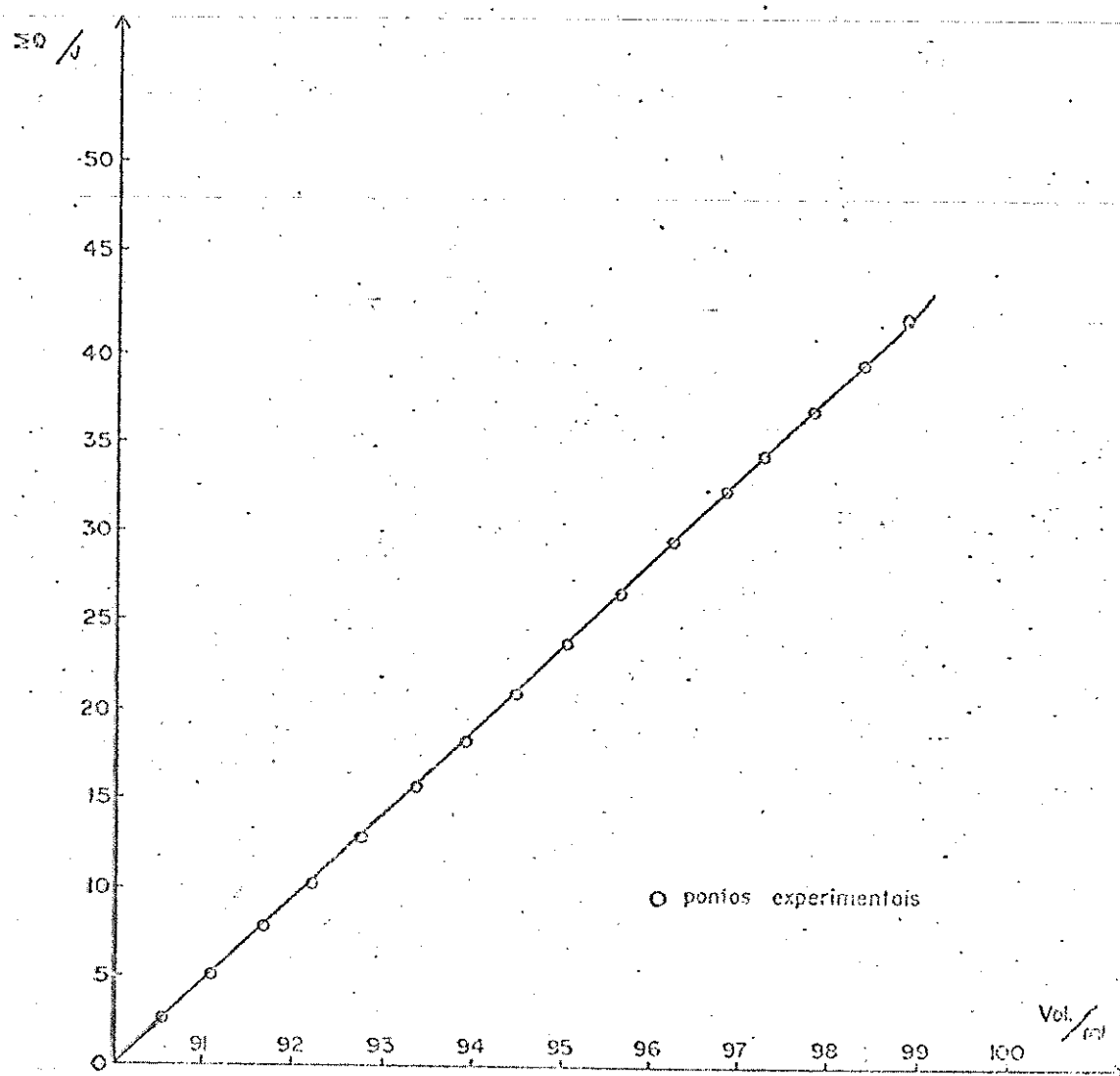
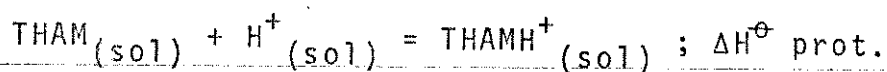
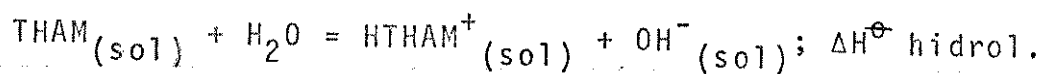
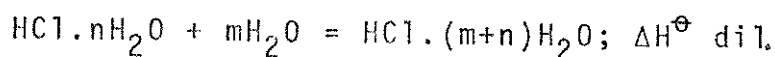


Fig. 6 - Titulação calorimétrica de THAM 0,01M com HCl 0,1M

Cada valor da variação de entalpia medida, Q_{obs} , devido a adição do titulante é na realidade, uma variação de entalpia líquida resultante da diluição do HCl titulante, da formação de água a partir das hidroxilas presentes devido a hidrólise do

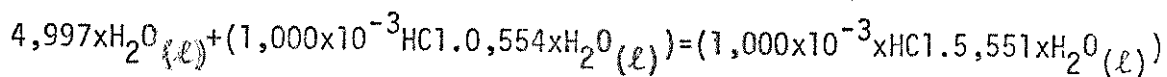
THAM e da protonação do THAM não hidrolizado ou seja:



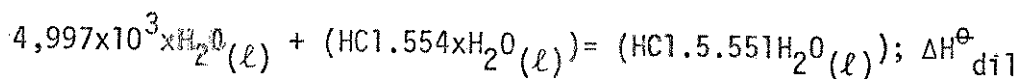
Não foi possível de se registrar a variação da entalpia devido a diluição da solução de THAM, mesmo trabalhando nas escalas mais sensíveis do registrador e do galvanômetro. Admitimos, neste caso, não existir o efeito térmico da diluição do THAM, e não há também na literatura dados sobre este efeito.

A variação de entalpia devido a diluição do HCl 0,1 M ($\Delta H^\ominus \text{ dil}$) é muito pequena e também, trabalhando na maior sensibilidade possível, não foi possível de determiná-la com precisão. Para se ter uma idéia da ordem de grandeza dessa medida e possivelmente levar ou não em consideração este efeito, efetuamos seu cálculo utilizando os dados da literatura⁽⁹⁴⁾, sendo que os valores abaixo citados foram obtidos por interpolação.

Este cálculo, consiste em se determinar o valor de Q_{obs} após a adição de 10 ml da solução de HCl 0,1 M em 90 ml de água (mesmos volumes usados na titulação) ou seja:



para um mol de HCl temos:



$$\Delta H^\ominus_{\text{dil}} = 166,970 - 166,598 = 0,372 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\text{para } 1,000 \times 10^{-3} \text{ moles } \Delta H^\ominus_{\text{dil}} = 0,372 \times 10^{-3} \text{ KJmol}^{-1}$$

Isto significa que no final da diluição da solução de

HCl 0,1 M, o valor de Q_{obs} é $0,372 \cdot 10^{-3} \text{ kJmol}^{-1}$. Este efeito de diluição foi levado em consideração na construção do gráfico da titulação calorimétrica do THAM, figura (6), e conseqüentemente nos cálculos de $\Delta H^{\ominus}_{prot}$.

Na determinação do valor de K e $\Delta H^{\ominus}_{prot}$, aproveitou-se para testar também, os programas de cálculos que serão vistos mais adiante.

Esta titulação (calibração) foi feita cinco vezes, usando em duas delas, soluções 0,02M e 0,015M de THAM e os dados obtidos estão na tabela (9). A tabela (10), apresenta os valores de $\Delta H^{\ominus}_{prot}$ e o pK da reação de protonação do THAM encontrados na literatura.

TABELA 9

Resultados experimentais obtidos para a titulação calorimétrica das soluções de 90 ml de THAM 0,02 0,010 e 0,015M com 10ml de HCl 0,1M a 298K

[THAM]/moles ℓ^{-1}	[H ⁺]/moles ℓ^{-1}	$-\Delta H^{\ominus}_{prot}/\text{kJmol}^{-1}$	pK
0,010010	0,1005	47,268	8,108
0,010007	0,0998	47,579	8,096
0,019958	0,0998	47,097	8,085
0,014950	0,0998	47,686	8,097
0,015034	0,0998	47,550	8,087
	Valor médio	47,436	8,094
	Desvio padrão	$\pm 0,23$ (-0,5%)	$\pm 0,009$ (-0,1%)

TABELA 10

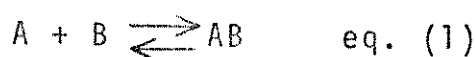
Valores encontrados na literatura de ΔH^{\ominus} prot do THAM e pK

Autor	$-\Delta H^{\ominus}_{\text{prot}}/\text{kJmol}^{-1}$	pK	referência
Grenthe e Ots	$47,44 \pm 0,05$	-	(83)
Öjelund e Wadsö	$47,48 \pm 0,03$	-	(84)
Nelander	$47,48 \pm 0,04$	-	(85)
Hill, Öjelund e Wadsö	$47,50 \pm 0,03$	-	(86)
Sturtevant	$45,68 \pm 0,10$	8,071	(87)
Datta, Grzybowski e Weston	47,40 (não calorimétrico)	8,069	(88)
Bates e Hetzer	47,60 (não calorimétrico)	8,075	(89)
Woodhead, Paabo, Robinson e Bates	47,77 (não calorimétrico)	7,818	(90)
Benhard	48,91 (não calorimétrico)	8,38	(91)
Christensen, Wrathall e Izatt	$47,61 \pm 0,04$	8,030	(92)
Bates e Pinching	47,60 (não calorimétrico)	8,076	(93)

5. Cálculos

5.1. Método Gráfico

Para se compreender melhor os métodos de cálculo de K e de ΔH vamos esquematicamente considerar, desde o início, um experimento de calorimetria clássica, em que se misturam num calorímetro, duas soluções uma da espécie A e outra da espécie B. Ocorre a formação da espécie AB, de acordo com:



As concentrações iniciais de A e B, C_A e C_B são conhecidas, a concentração de AB, será função das concentrações C_A , C_B e da constante de equilíbrio K . Pode-se então escrever:

$$K = \frac{[AB]}{(C_A - [AB])(C_B - [AB])} \quad \text{eq. (2)}$$

A variação de entalpia observada, Q_{obs} , será dada por:

$$Q_{\text{obs}} = n_{AB} \Delta H \quad \text{eq. (3)}$$

sendo que n_{AB} é a quantidade de AB e ΔH é a variação de entalpia para a reação:



Pode-se escrever também que:

$$Q_{\text{obs}} = [AB] \cdot V \cdot \Delta H \quad \text{eq. (5)}$$

Combinando as equações (2) e (5) tem-se:

$$K = \frac{Q_{\text{obs}} / V \cdot \Delta H}{(C_A - Q_{\text{obs}} / V \cdot \Delta H) \cdot (C_B - Q_{\text{obs}} / V \cdot \Delta H)} \quad \text{eq. (6)}$$

Repetindo-se novamente o experimento com outros valores de C_A e C_B , tem-se agora o seguinte conjunto de valores numéricos:

C_{A1} , C_{B1} , Q_{obs1} , V_1 , para o experimento 1

C_{A2} , C_{B2} , Q_{obs2} , V_2 , para o experimento 2

Substituindo-se estes valores na equação (6), tem-se então duas equações e duas incógnitas e resolvendo-se este sistema tem-se então K e ΔH da reação.

No entanto, devido à forma das equações e aos valores numéricos, a solução obtida carece de precisão. É interessante não se utilizar apenas dois conjuntos de valores numéricos, mas o maior número possível e também alterar a forma das equações a fim de facilitar sua resolução. Existem na literatura vários procedimentos gráficos e numéricos para se realizar este cálculo (95). Será utilizado um método gráfico, desenvolvido por Bolles e Drago⁽⁹⁶⁾, a fim de se obter uma solução aproximada, e depois um método numérico para se obter uma solução mais precisa (ver item 5.2).

Como foi dito, cada ponto da curva de titulação calorimétrica corresponde a um experimento de calorimetria clássica e podemos tomar o conjunto de valores numéricos necessários (C_A , C_B , V , Q_{obs}) da própria curva de titulação.

Bolles e Drago, escreveram a equação (6) na forma:

$$K^{-1} = \frac{Q_{obs}}{V \cdot \Delta H} + \frac{V \cdot \Delta H \cdot C_A \cdot C_B}{Q_{obs}} - (C_A + C_B) \quad \text{eq. (7)}$$

Esta equação, corresponde a uma curva hiperbolóide, e em determinado trecho ela será praticamente linear, figura(7). Tomando então vários conjuntos de valores numéricos C_A , C_B , V e Q_{obs} de uma dada curva de titulação, substituindo-os na equação (7), tem-se então várias equações. Construindo-se os gráficos dessas equações num sistema de eixos K^{-1} , ΔH , tem-se então um ponto

de intersecção que dará os valores de K^{-1} e ΔH , solução do sistema. Os gráficos podem ser vistos nas figuras (7) e (8). Uma das vantagens do método é que a dispersão das retas em torno do "ponto-solução" dá uma idéia da precisão dos dados experimentais.

As figuras (7) e (8) correspondem aos dados da titulação de La^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} \text{ M}$ em DMA, onde a razão molar é tal que se deva ter apenas o 1º equilíbrio. Neste caso, os termos C_A e C_B passam a ser $C_A \equiv C_{\text{La}^{+3}}$ e $C_B \equiv C_{\text{Cl}^{-}}$. Os valores obtidos foram $K = 251 \text{ mol l}^{-1}$ e $\Delta H = 25,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

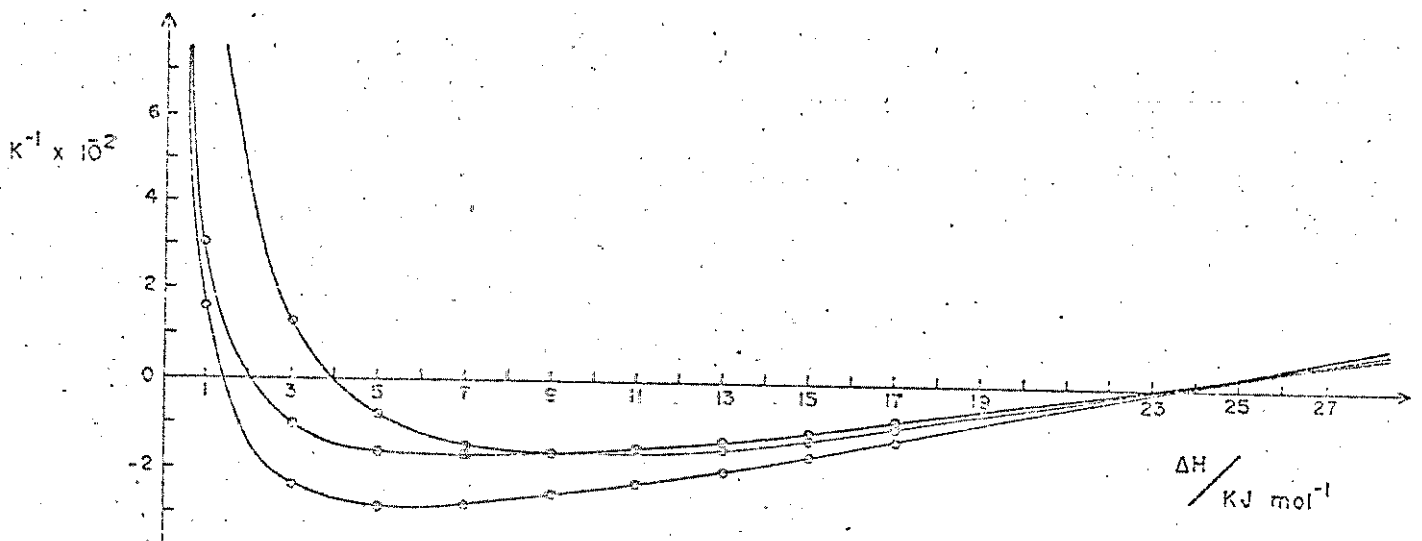


Fig. 7 - Gráfico de K^{-1} em função de ΔH para a interação de La^{+3} e Cl^{-} em DMA.

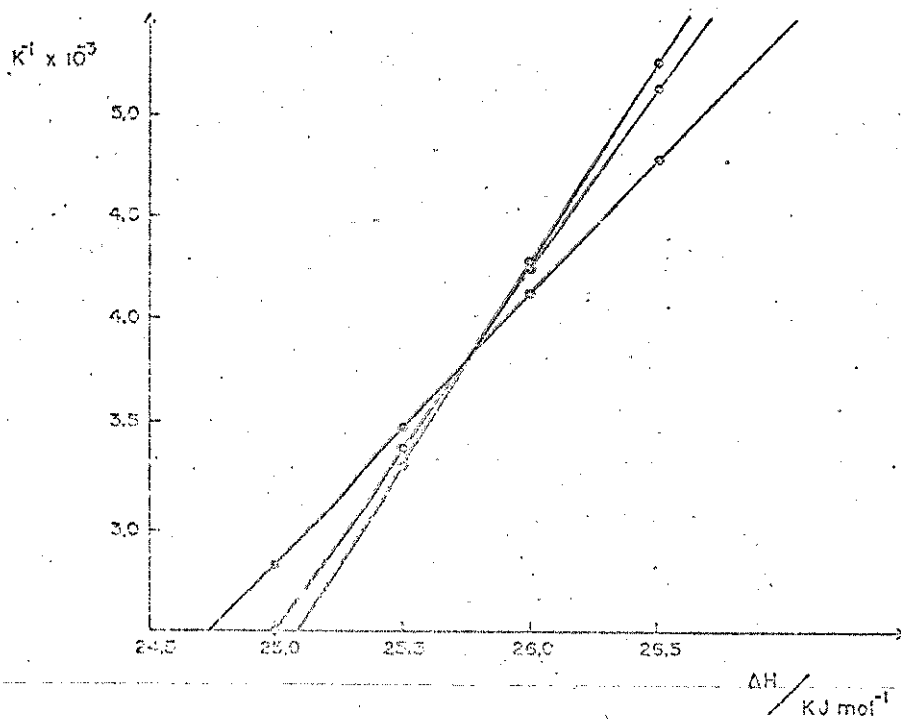


Fig. 8 - Escala expandida para o gráfico de K^{-1} em função de ΔH .

Pode-se também, obter o valor de ΔH da reação $A+B \rightleftharpoons AB$ por via gráfica a partir da curva de titulação $\Sigma Q_{obs} \times V$ ("método das tangentes" (97)). Supondo-se que $K \rightarrow \infty$, a quantidade de AB formada será praticamente igual a de B adicionada.

$$\Delta H = \frac{Q_{obs}}{n_{AB}} \approx \frac{Q_{obs}}{n_B}$$

No início da titulação, tem-se uma situação semelhante a esta, mesmo para valores de K pequenos. Uma pequena quantidade de B é adicionada, há um grande excesso de A , então praticamente todo B transforma-se em AB .

Na curva de titulação figura (9), a tangente à curva em $V = 0$ é:

$$\frac{dQ}{dV} = [AB] \Delta H = [B] \Delta H$$

$$\Delta H = \frac{dQ}{dV} \frac{1}{[B]}$$

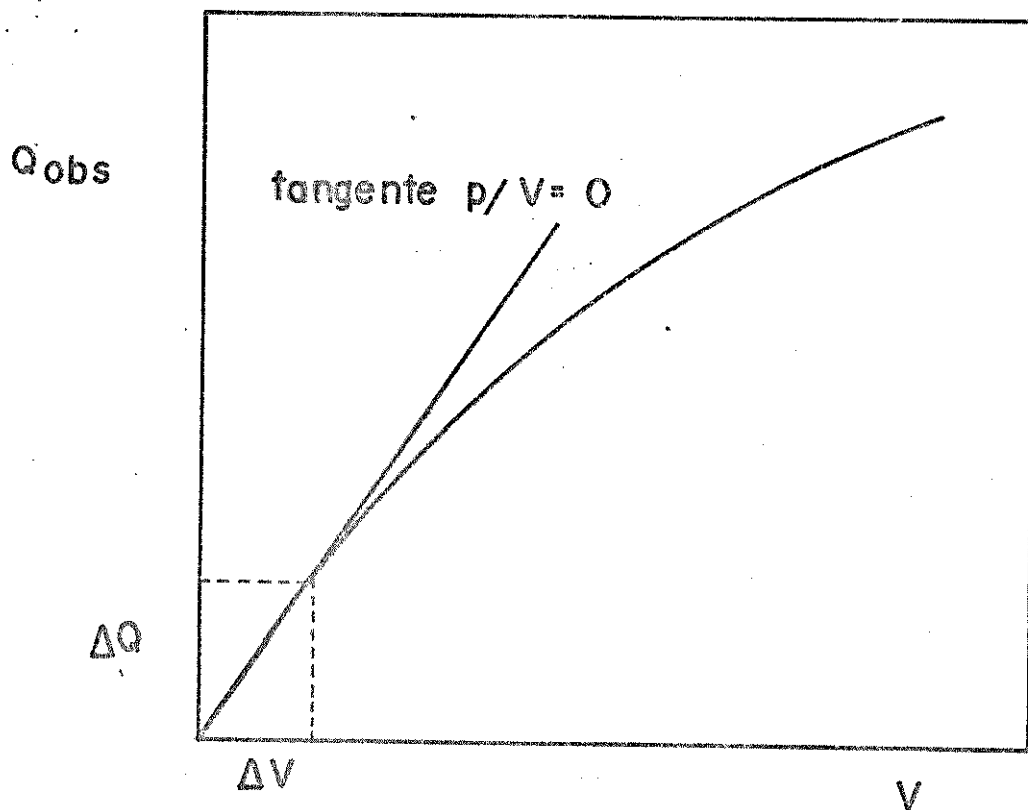


Fig. 9 - "Método das tangentes"

Para a titulação de La^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ e Cl^- $2,52 \times 10^{-1} \text{M}$ figura (27), o valor obtido de $\Delta Q/\Delta V = 1,22 [\text{Cl}^-] \equiv [\text{LaCl}^-] = 5,476 \times 10^{-3} \text{M}$ (após a adição de 2ml de Cl^-) e $\Delta H = 223 \text{kJmol}^{-1}$, sendo concorde com o valor de ΔH obtido pelo método de Bolles e Drago.

5.2. Cálculo numérico

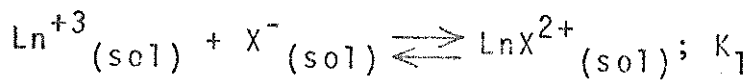
Os valores obtidos pelo método gráfico não tem uma precisão correspondente aos dados experimentais. É necessário utilizar-se então de cálculos numéricos mais precisos. Neste caso, o procedimento consistiu em ajustar uma curva de titulação calculada ($\Sigma Q, V$) com a curva de titulação experimental, por meio de um método de mínimos quadrados.

Esquemáticamente foram feitas duas titulações, uma em que a razão molar final entre lantanídeo e cloreto era da ordem de 18/1 e outra em que esta relação era de 1,3/1. Na primeira, praticamente só se teria a espécie (LnX^{2+}) e na segunda, esta e as outras também.

Foram feitos então 3 programas (em linguagem FORTRAN IV) para o cálculo no computador DIGITAL-PDP-10 do Centro de Computação da Unicamp. O primeiro programa, permitiu ajustar a curva da primeira titulação considerando apenas o equilíbrio de formação de LnX^{2+} . O segundo programa, possibilita o ajuste da curva da segunda titulação, considerando agora equilíbrios de formação de LnX^{2+} e LnX_2^+ . O equilíbrio de formação LnX_3 não foi levado em conta devido a ser provavelmente desprezível nestas condições experimentais (K_3 é muito pequeno) e por outro lado, o ajuste como tal foi satisfatório. O 3º programa é análogo ao segundo, permitindo porém variar os parâmetros de cálculo a fim de se refinar os resultados finais.

5.3. 1º Programa

Consideremos o equilíbrio:



Para facilidade vamos estabelecer que $\text{Ln}^{+3} \equiv \text{L}$, $\text{LnX}^{2+} \equiv \text{LX}$, $\text{LnX}_2^{+} \equiv \text{LX}_2$
e $\text{X}^{-} \equiv \text{X}$

$$\text{sabe-se que: } K_1 = \frac{[\text{LX}]}{[\text{L}][\text{X}]} \quad \text{eq. (8)}$$

$$\text{e que } Q_{\text{obs}} = n_{\text{LX}} \Delta H \quad \text{onde } Q_{\text{obs}} = V \cdot [\text{LX}] \cdot \Delta H,$$

também:

$$C_{\text{L}} = [\text{L}] + [\text{LX}] \quad \text{eq. (9)}$$

$$C_{\text{X}} = [\text{X}] + [\text{LX}] \quad \text{eq. (10)}$$

Substituindo-se (8) em (9) e (10) e efetuando-se as transforma
ções algébricas necessárias tem-se:

$$K_1 [\text{X}]^2 + (K_1 (C_{\text{L}} - C_{\text{X}}) + 1) [\text{X}] - C_{\text{X}} = 0 \quad \text{eq. (11)}$$

$$\text{como } C_{\text{L}} = \frac{n_{\text{L}}}{V(i)} \quad \text{e } C_{\text{X}} = \frac{[\text{X}_0] (V(i) - V_0)}{V(i)}, \text{ sendo}$$

n_{L} = quantidade de lantanídeo

$[\text{X}_0]$ = concentração do haleto na solução titulante

Q_{obs} = variação de entalpia observada após cada adição do titu
lante

V_0 = volume inicial

$V(i)$ = volume total após cada adição

A equação (11) fica então:

$$K_1 [\text{X}]^2 + \left(K_1 \left(\frac{n_{\text{L}}}{V(i)} - \frac{[\text{X}_0] (V(i) - V_0)}{V(i)} \right) + 1 \right) [\text{X}] - \frac{[\text{X}_0] (V(i) - V_0)}{V(i)} = 0 \quad \text{eq. (12)}$$

Nesta equação não se conhece apenas K_1 e $[X]$.

Por outro lado, o método dos mínimos quadrados consiste em se calcular uma função $Q_{\text{calc}} = f([LX], V, K_1, \Delta H_1)$, tal que a função erro $U = f(K_1, \Delta H_1)$ definida como $U(K_1, \Delta H_1) = \sum_{i=1}^{NV} (Q_{\text{obs}} - Q_{\text{calc}})^2$ eq.(13) ($NV =$ número de pontos experimentais), seja mínima. Desta condição de mínimo, ΔH_1 passa a ser uma variável dependente, podendo ser calculada a partir das outras variáveis ou seja:

$$Q_{\text{calc}} = [LX]_{(i)} \cdot V_{(i)} \cdot \Delta H_1$$

substituindo na equação (13) temos:

$$U = \sum_{i=1}^{NV} (Q_{\text{obs}}^2_{(i)} - 2 Q_{\text{obs}}_{(i)} \cdot \Delta H_1 \cdot V_{(i)} \cdot [LX]_{(i)} + \Delta H_1^2 \cdot V^2_{(i)} [LX]^2_{(i)}) \quad \text{eq. (14)}$$

sendo que o índice (i) refere-se ao i-ésimo ponto experimental.

Como $\frac{\partial U(K_1, \Delta H_1)}{\partial \Delta H_1} = 0$ tem-se:

$$\Delta H_1 = \frac{\sum_{i=1}^{NV} Q_{\text{obs}}_{(i)}}{\sum_{i=1}^{NV} V_{(i)} \cdot [LX]_{(i)}} \quad \text{eq. (15)}$$

O procedimento do cálculo é esquematicamente o seguinte:

- 1) Tem-se os dados de uma titulação: $n_L, [X_0], V_0, NV, V_{(i)}, Q_{\text{obs}}_{(i)}$, ($i = 1, NV$).
- 2) Através das equações (12), (10) e (9), calculam-se os valores de $[X]_{(i)}, [LX^{+2}]_{(i)}, [L^{+3}]_{(i)}$, respectivamente, por meio de um K_1 arbitrário, $(K_1)_1$, introduzido na equação (12).
- 3) Calcula-se também ΔH_1 e U , por meio das equações (14) e

(15), respectivamente.

- 4) A seguir, com outro valor de K_1 , proposto, $(K_1)_2$, recalcula-se os itens da etapa 2 e 3 e assim sucessivamente.
- 5) Os valores de K_1 e ΔH_1 que dão o menor valor de U , são a solução do problema.

O diagrama de blocos do programa e a sua listagem estão nos apêndices (8.2) e (8.3), respectivamente.

Na resolução da equação (12) a possibilidade de solução complexa ou negativa é posta de lado e a solução, além de ser positiva deve também satisfazer ao balanço material:

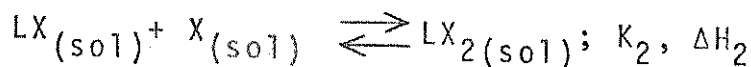
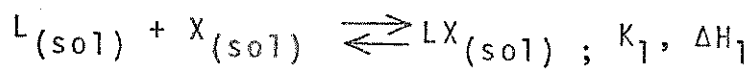
$$[X]_{(i)} = C_X - [LX]_{(i)}$$

dentro de uma tolerância de 0,5%, que corresponde a uma avaliação do erro experimental nestas grandezas.

Este programa, foi testado com alguns dados da literatura⁽⁹⁸⁾ e com a própria calibração do calorímetro com THAM. No primeiro caso, foi a titulação calorimétrica de H^+ com N_3^- em solução aquosa, tendo Ahrland e Avsar obtido $K = (2,77 \pm 0,04) \times 10^4 \text{ l mol}^{-1}$ e $\Delta H = (12,76 \pm 0,09) \text{ kJ mol}^{-1}$ e com este programa $K = 2,77 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1}$ e $\Delta H = 12,74 \text{ kJ mol}^{-1}$. Os valores de K e ΔH obtidos para a protonação do THAM estão na tabela (9).

5.4. 2º e 3º Programas

Consideremos agora os equilíbrios:



e também

$$Q_{obs} = n_{LX} \Delta H_1$$

$$Q_{obs} = n_{LX_2} \Delta H_2$$

sabe-se que: $\beta_1 = K_1 = \frac{[LX]}{[L][X]}$ eq. (16), $K_2 = \frac{[LX_2]}{[LX][X]}$

e também: $\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[LX_2]}{[L][X]^2}$ eq. (17)

$$C_X = [X] + [LX] + 2 [LX_2] \quad \text{eq. (18)}$$

$$C_L = [L] + [LX] + [LX_2] \quad \text{eq. (19)}$$

Substituindo (17) em (18) e (19) e efetuando-se as transformações algébricas necessárias chega-se a equação:

$$y = \beta_2 [X]^3 + (\beta_1 + \beta_2 (2C_L - C_X)) [X]^2 + (1 + \beta_1 (C_L - C_X)) [X] - C_X$$

eq. (20)

onde $C_L = \frac{n_L}{V(i)}$ e $C_X = \frac{[X_0] \cdot (V(i) - V_0)}{V(i)}$, sendo

n_L = quantidade de Lantanídeo

$[X_0]$ = concentração de haleto na solução titulante

Q_{obs} = variação de entalpia observada após cada adição do titulante

V_0 = volume inicial

$V(i)$ = volume total após cada adição

A equação (19) pode também ser escrita na forma:

$$[L] = \frac{n_L}{V(i)} / (1 + \beta_1 [X] + \beta_2 [X]^2)$$

Na equação (20) não se conhece apenas β_2 e $[X]$.

Neste caso, utilizou-se também o método dos mínimos quadrados que consiste em se calcular uma função $Q_{calc} = f([LX], [LX_2], V,$

$K_1, K_2, \Delta H_1, \Delta H_2$), tal que a função erro U , definida como $U(K_1, K_2, \Delta H_1, \Delta H_2) = \sum_{i=1}^{NV} (Q_{\text{obs}} - Q_{\text{calc}})^2$ eq. (21) ($NV =$ número de pontos experimentais) seja mínima. Desta condição de mínimo, ΔH_2 passa a ser agora uma variável dependente, podendo ser calculada a partir das outras variáveis, ou seja:

$$Q_{\text{calc}} = [LX] \cdot V_{(i)} \cdot \Delta H_1 + [LX_2]_{(i)} V_{(i)} \cdot \Delta H_2$$

substituindo-se na equação (21) tem-se:

$$U = \sum_{i=1}^{NV} (Q_{\text{obs}(i)}^2 - 2Q_{\text{obs}(i)} V_{(i)} [LX]_{(i)} \Delta H_1 - 2Q_{\text{obs}(i)} V_{(i)} [LX_2]_{(i)} \Delta H_2 + V_{(i)}^2 [LX]_{(i)}^2 \Delta H_1^2 + 2[LX]_{(i)} [LX_2]_{(i)} V_{(i)}^2 \Delta H_1 \cdot \Delta H_2 + [LX_2]_{(i)}^2 V_{(i)}^2 \Delta H_2^2)$$
 eq. (22)

sendo que i refere-se ao $i^{\text{ésimo}}$ ponto experimental, como:

$$\frac{\partial U}{\partial \Delta H_2} (K_1, K_2, \Delta H_1, \Delta H_2) = 0, \text{ tem-se:}$$

$$\Delta H_2 = \frac{\sum_{i=1}^{NV} [LX_2]_{(i)} V_{(i)} - \Delta H_1 \sum_{i=1}^{NV} [LX]_{(i)} [LX_2]_{(i)} V_{(i)}^2}{\sum_{i=1}^{NV} [LX_2]_{(i)}^2 V_{(i)}^2}$$
 eq. (23)

O procedimento do cálculo é esquematicamente o seguinte:

1) Tem-se os dados de uma titulação:

$n_L, V_0, [X_0], \beta_1 = K_1$ e ΔH_1 (obtidos do 1º equilíbrio), $V_{(i)} Q_{\text{obs}(i)}$ ($i = 1, NV$).

2) Através da equação (20), calcula-se o valor de $[X]$ por meio de um β_2 arbitrário, $(\beta_2)_1$.

- 3) Através das equações (19), (16) e (17) calculam-se os valores de $[L]_{(i)}$, $[LX]_{(i)}$ e $[LX_2]_{(i)}$.
- 4) Calcula-se também U e ΔH_2 por meio das equações (22) e (23) respectivamente.
- 5) A seguir, com outro valor de β_2 , proposto, $(\beta_2)_2$, recalcula-se os itens das etapas 2, 3, 4, e assim sucessivamente.
- 6) Os valores de β_2 e ΔH_2 que dão o menor valor de U , são a solução do problema.

Para o cálculo de $[X]$, empregou-se o método de Newton-Raphson ou seja:

$$[X]_{(i+1)} = [X]_{(i)} - \frac{Y[X]}{Y'[X]} \quad \text{onde } Y = f[X] \text{ e } Y' = \frac{dY}{dX}$$

sendo que o índice i representa a $i^{\text{ésima}}$ raiz tentativa.

Na resolução da equação (20), a possibilidade de solução complexa ou negativa é colocada de lado e a solução, além de ser positiva deve também satisfazer a condição:

$$\Delta = [X]_{(i)} - [X]_{(i+1)} \leq 10^{-6}$$

O limite numérico é estabelecido em função dos valores e erros experimentais estimados.

Este programa foi testado com alguns dados da literatura. Ahrland e Avsar⁽⁹⁸⁾ obtiveram para a titulação calorimétrica de Ni^{+3} com N_3^- em solução aquosa $\beta_2 = 18 \pm 6 \text{ l. mol}^{-1}$ e $\Delta H_2 = 3,3 \pm 0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ e com este programa $\beta_2 = 21 \text{ l mol}^{-1}$ e $\Delta H_2 = 5,9 \text{ kJ mol}^{-1}$

Os valores de K_1 , K_2 , ΔH_1 e ΔH_2 foram definitivamente refinados num terceiro programa de computador variando um desses valores e ajustando o outro sucessivamente até o mínimo dos mínimos dos valores de U . Os diagramas de blocos destes programas e as

suas listagens estão nos apêndices (8.2) e (8.3) respectivamente.

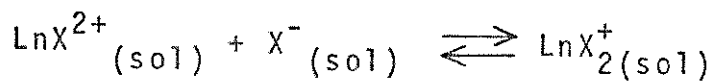
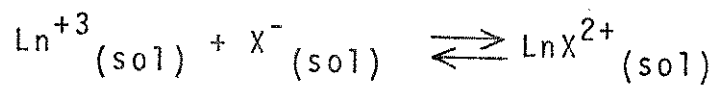
Os mesmos valores de β_2 e ΔH_2 também foram obtidos quando fêz-se outra titulação usando a concentração de lantanídeo $3,5 \times 10^{-2} \text{M}$ e $2,52 \times 10^{-1} \text{M}$ de cloreto, mantendo a mesma relação $\approx 1,3$ entre eles.

III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

6. Resultados

6.1. Constantes de equilíbrio e funções termodinâmicas

Vamos novamente definir as grandezas determinadas a fim de tornar mais clara a sua validade. Assim, para os equilíbrios:



em solução de DMA, define-se as "constantes de equilíbrio estequiométricas"

$$K_1 = \frac{[\text{LnX}^{2+}]}{[\text{Ln}^{+3}][\text{X}^{-}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{LnX}_2^{+}]}{[\text{LnX}^{2+}][\text{X}^{-}]}$$

Por outro lado, o operador " Δ ", conforme sua utilização na Termodinâmica Química⁽⁹⁹⁾ é definido como:

$$\Delta \equiv \sum_B \nu_B$$

para uma reação química genérica

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

em que B é o símbolo de uma espécie química e ν_B , seu número estequiométrico (ou "coeficiente estequiométrico"), sendo negativo

para os "reagentes" e positivo para os "produtos".

Então teremos

$$\Delta H \equiv \sum_B \nu_B H_B$$

sendo H_B a entalpia molar da espécie B.

Aplicando as definições nas reações estudadas,

$$\Delta H_1 = H(\text{LnX}^{2+}, \text{sol}) - H(\text{X}^-, \text{sol}) - H(\text{Ln}^{+3}, \text{sol})$$

$$\Delta H_2 = H(\text{LnX}_2^+, \text{sol}) - H(\text{X}^-, \text{sol}) - H(\text{LnX}^{2+}, \text{sol})$$

As definições usuais⁽⁹⁹⁾ de uma função termodinâmica padrão, $^\ominus$, envolvem a escolha de uma pressão padrão, p^\ominus , como sendo de 101,325 kPa e de uma molalidade padrão, m^\ominus , como sendo 1 mol kg^{-1} . A entalpia molar padrão de um soluto B é definido como⁽⁹⁹⁾:

$$\begin{aligned} H_B(\text{soluto}, T) &= H_B^\infty + \int_p^{p^\ominus} \{V_B^\infty - T(\partial V_B^\infty / \partial T)_p\} dP = \\ &= H_B + RT^2(\partial \ln \gamma_B / \partial T)_p + \int_p^{p^\ominus} \{V_B^\infty - T(\partial V_B^\infty / \partial T)_p\} dP \end{aligned}$$

em que, $^\infty$ significa que a soma de todas as concentrações das espécies presentes tendem a zero (diluição infinita); V_B , volume molar de B; γ_B , coeficiente de atividade da espécie B.

Em vista dessas definições, não foi possível determinar ΔH^\ominus , mas ΔH a p^\ominus e T^\ominus , uma vez que se desconhece H_B^∞ ou γ_B .

Nas tabelas (11) e (12) estão os valores de K_1 , K_2 , ΔH_1 e ΔH_2 , a pressão de ~101,325 kPa (~1 atm) e $(298,17 \pm 0,05)$ K.

TABELA 11

Valores de K_1 , K_2 , ΔH_1 e ΔH_2 a 298K

Ln^{+3}	K_1 $\frac{\text{mol}^{-1}\ell}{\text{mol}^{-1}\ell}$	ΔH_1 $\frac{\text{kJmol}^{-1}}{\text{kJmol}^{-1}}$	K_2 $\frac{\text{mol}^{-1}\ell}{\text{mol}^{-1}\ell}$	ΔH_2 $\frac{\text{kJmol}^{-1}}{\text{kJmol}^{-1}}$
Y	158 ± 1	20,4 ± 0,1	220 ± 31	30,7 ± 0,3
La	212 ± 1	26,1 ± 0,1	62 ± 9	36,0 ± 0,4
Ce	242 ± 1	28,2 ± 0,1	37 ± 5	27,7 ± 0,3
Pr	167 ± 1	35,5 ± 0,2	30 ± 4	37,8 ± 0,4
Nd	58 ± 1	24,1 ± 0,1	-	-
Sm	109 ± 1	25,9 ± 0,1	21 ± 3	18,9 ± 0,2
Eu	81 ± 1	23,4 ± 0,1	50 ± 7	21,5 ± 0,2
Gd	17 ± 1	-13,2 ± 0,1	62 ± 9	-1,11 ± 0,01
Tb	128 ± 1	17,7 ± 0,1	38 ± 5	22,2 ± 0,2
Dy	66 ± 1	17,4 ± 0,1	144 ± 20	18,1 ± 0,2
Ho	190 ± 1	17,8 ± 0,1	166 ± 23	26,1 ± 0,3
Er	205 ± 1	9,9 ± 0,1	57 ± 8	9,5 ± 0,1
Tm	284 ± 1	22,1 ± 0,1	232 ± 33	35,9 ± 0,4
Yb	221 ± 1	17,4 ± 0,1	1462 ± 205	22,8 ± 0,2
Lu	293 ± 1	30,7 ± 0,2	233 ± 33	49,0 ± 0,5

TABELA 12

Valores de $K_1, K_2, \Delta H_1$ e ΔH_2 para os complexos de Br^- e NO_3^- a 298K. Os dados para o Cl^- , foram colocados para facilitar a comparação.

La^{+3}	$\frac{K_1}{\text{mol}^{-1}\ell}$	$\frac{\Delta H_1}{\text{kJmol}^{-1}}$	$\frac{K_2}{\text{mol}^{-1}\ell}$	$\frac{\Delta H_2}{\text{kJmol}^{-1}}$
Cl^-	212 ± 1	$26,1 \pm 0,1$	62 ± 9	$36,0 \pm 0,4$
Br^-	165 ± 1	$32,6 \pm 0,2$	48 ± 7	$45,6 \pm 0,4$
NO_3^-	17 ± 1	$48,2 \pm 0,2$	16 ± 2	$23,1 \pm 0,2$
Nd^{+3}	$\frac{K_1}{\text{mol}^{-1}\ell}$	$\frac{\Delta H_1}{\text{kJmol}^{-1}}$	$\frac{K_2}{\text{mol}^{-1}\ell}$	$\frac{\Delta H_2}{\text{kJmol}^{-1}}$
Cl^-	58 ± 1	$24,1 \pm 0,1$	-(a)	-(a)
Br^-	115 ± 1	$33,6 \pm 0,2$	-(a)	-(a)
NO_3^-	25 ± 1	$15,0 \pm 0,1$	92 ± 13	$8,3 \pm 0,1$

(a) Não foi constatada a presença das espécies NdCl_2^+ e NdBr_2^+ em solução.

Para estes equilíbrios, define-se também K_1^\ominus e K_2^\ominus (constantes de equilíbrio termodinâmica padrão), tal que

$$K_1^\ominus = \frac{a_{\text{LnX}^{2+}}}{a_{\text{Ln}^{+3}} \cdot a_{\text{X}^-}} \quad \text{e} \quad K_2^\ominus = \frac{a_{\text{LnX}_2^+}}{a_{\text{LnX}^{2+}} \cdot a_{\text{X}^-}}$$

sendo que podemos relacionar K_1 com K_1^\ominus e K_2 com K_2^\ominus pelas expressões:

$$K_1^\ominus = K_1 \cdot \frac{\gamma_{\text{LnX}^{2+}}}{\gamma_{\text{Ln}^{+3}} \gamma_{\text{X}^-}} = K_1 Q(\gamma)_1$$

$$K_2^\ominus = K_2 \cdot \frac{\gamma_{\text{LnX}_2^+}}{\gamma_{\text{LnX}^{2+}} \gamma_{\text{X}^-}} = K_2 Q(\gamma)_2$$

O problema consiste, em se tendo K , determinar $Q(\gamma)$ para se obter K^\ominus . Costuma-se, em solução aquosa, adotar uma das se

guintes alternativas: trabalhar em meio de força iônica constante, calcular γ através de expressões teóricas e/ou empíricas ou extrapolar os dados para diluição infinita.

Obviamente, a última alternativa é a mais interessante, mas nem sempre é possível. A primeira não nos permite obter $Q(\gamma)$, mas garante-se a sua constância. O uso de combinações dessas alternativas parece ser o mais promissor⁽¹⁰⁰⁾.

No caso da DMA, muito poucos dados se tem do comportamento da mesma como solvente de eletrólitos. Não há uma experiência acumulada, como no caso da água. Isto também acontece com a grande maioria dos solventes não aquosos e simplesmente ignora-se a existência do termo $Q(\gamma)$, ou seja, determina-se as constantes empíricas K e faz-se $Q(\gamma)=1$ ou não se determina K^\ominus .

Em nossos experimentos, a variação de força iônica não é grande. Numa titulação típica, a força iônica varia de 0,3000 M a 0,2489 M (=18%). Para reduzirmos esta variação a 1% precisaríamos ter uma força iônica inicial de $\approx 5M$, o que é difícil de se obter (devido a razões de solubilidade) e por outro lado, o comportamento de um eletrólito "inerte" na água é bem diferente em DMA. Além do mais, esta variação de força iônica em DMA deve ser menos crítica que em água, uma vez que a constante dielétrica da primeira é 38 e da última 78.

Podemos fazer estimativas de $Q(\gamma)$ através das equações de Debye e Hückell^(101,102) ou seja:

$$\log \gamma_i = - A |Z_i| \sqrt{I} \quad \text{eq. (24) ("lei limite de Debye e Hückell").}$$

$$\log \gamma_i = - \frac{A|Z_i|\sqrt{I}}{1+B.a.\sqrt{I}} \quad \text{eq. (25) (Eq.de Debye e Hückell estendida).}$$

onde γ_i = coeficiente de atividade da espécie iônica i.

Z_i = carga da espécie i

I = força iônica (moles ℓ^{-1})

A e B = coeficientes dessas equações, que valem, para a DMA a 25°C , $1,526 \text{ mol}^{-1/2} \ell^{1/2}$ e $0,4738 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \ell^{1/2}$, respectivamente (escala de molaridade)

a = parâmetro referente ao tamanho do ion em \AA .

A equação (24), pela sua própria origem, sô é válida em soluções extremamente diluidas, dando geralmente, em concentrações maiores, valores extremamente altos de γ . A equação (25), de validez um pouco mais ampla exige o conhecimento do termo a , interpretado como o tamanho efetivo do ion solvatado. Kielland⁽¹⁰³⁾ estimou empiricamente este tamanho para ions em água.

No caso da DMA não há termos de comparação para se estimar estes valores.

Na tabela (13) foram feitos uma série de cálculos para se estimar $Q(\gamma)$, a força iônica de 0,3M. Empregando a equação (24) e a equação (25), em que vários valores de a foram propostos, com base no raio iônico, em valores de a existentes para água e em estimativas arbitrárias.

TABELA 13

Cálculos de γ_i para as espécies La^{+3} , LaCl^{2+} e Cl^- em DMA a $I=0,300\text{M}$, 298K , empregando-se as equações (24) e (25)

$a_{\text{La}^{+3}}/\text{\AA}$	$a_{\text{LaCl}^{2+}}/\text{\AA}$	$a_{\text{Cl}^-}/\text{\AA}$	$\gamma_{\text{La}^{+3}}$	$\gamma_{\text{LaCl}^{2+}}$	γ_{Cl^-}	$Q(\gamma)$
-	-	-	$4,74 \times 10^{-8}$ (a)	$5,55 \times 10^{-4}$ (a)	0,154 (a)	$7,60 \times 10^4$
1,15 (b)	2,96 (b)	1,81 (b)	$2,11 \times 10^{-6}$	$1,37 \times 10^{-2}$	0,276	$2,35 \times 10^4$
9 (c)	6 (c)	3 (c)	$5,79 \times 10^{-3}$	$5,09 \times 10^{-2}$	0,344	25,5
3 (d)	3 (d)	3 (d)	$6,82 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-2}$	0,344	599
14 (e)	14 (e)	5 (e)	$2,43 \times 10^{-2}$	$1,92 \times 10^{-1}$	0,437	18,0
14 (e)	14 (e)	1,81 (b)	$2,43 \times 10^{-2}$	$1,92 \times 10^{-1}$	0,276	13,4

- (a) Calculado pela equação 24.
- (b) Raio iônico (Pauling)⁽¹⁰⁴⁾.
- (c) Parâmetro de Kielland(ref. 103). O valor de a para LaCl_2^{2+} foi considerado como a média aritmética entre os outros dois, do mesmo modo que CdCl^- citado pelo autor.
- (d) Aproximação de Güntelberg(ref. 105).
- (e) Valores estimados da seguinte maneira: o ion La^{+3} rodeado por duas camadas de DMA($1,15\text{Å} + 2 \times 6,6\text{Å} = 14,35\text{Å}$), o mesmo valor para o LaCl_2^+ , para o Cl^- , devido a não ser praticamente solvatado consideramos que seu efeito sobre a DMA não seja grande ("meia camada", ou seja, $1,81\text{Å} + 1/2 \cdot 6,6\text{Å} = 5,11\text{Å}$). Os dados referentes a DMA foram calculados de dados da literatura⁽¹⁰⁶⁾.

Podemos notar que o valor de $Q(\gamma)$ varia bastante, porém, com base nestes valores podemos considerar que $Q(\gamma) \sim 10$ para efeito de se utilizar a equação $\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$. Creemos que provavelmente o valor de $Q(\gamma)$ deverá estar compreendido no intervalo de 1 a 600. Os números da tabela (13) mostram que sempre $Q(\gamma) > 1$ e que apesar de uma variação de 10 em K^\ominus provocar uma variação de $6,8 \text{kJmol}^{-1}$ em ΔG^\ominus , o sinal desta grandeza e de ΔS^\ominus não sofrerão alteração, o que é fundamental para as comparações que serão feitas.

Então, fazendo uso das equações:

$$K^\ominus = K \times 10$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\Delta S^\ominus = \frac{\Delta H^\ominus - \Delta G^\ominus}{T}$$

e de outra aproximação, $\Delta H^\ominus = \Delta H$, calculou-se os dados da tabela (14).

TABELA 14

Funções K_1^\ominus , K_2^\ominus , ΔG_1^\ominus , ΔG_2^\ominus , ΔS_1^\ominus e ΔS_2^\ominus a 298K

Ln^{+3}	K_1^\ominus $mol^{-1} \cdot \ell$	K_2^\ominus $mol^{-1} \cdot \ell$	ΔG_1^\ominus $kJmol^{-1}$	ΔG_2^\ominus $kJmol^{-1}$	ΔS_1^\ominus $JK^{-1}mol^{-1}$	ΔS_2^\ominus $JK^{-1}mol^{-1}$
Y	1580	2200	- 18,3	- 19,1	130	167
La	2120	620	- 18,9	- 15,9	151	174
Ce	2420	370	- 19,3	- 14,7	159	142
Pr	1670	300	- 18,4	- 14,1	181	174
Nd	580	-	- 15,8	-	134	-
Sm	1090	210	- 17,3	- 13,3	145	108
Eu	810	500	- 16,6	- 15,4	134	124
Gd	170	620	- 12,7	- 15,9	- 1,67	49,6
Tb	1280	380	- 17,7	- 14,7	119	124
Dy	660	1440	- 16,1	- 18,0	112	121
Ho	1900	1660	- 18,7	- 18,4	122	149
Er	2050	570	- 18,9	- 15,7	96,5	84,5
Tm	2840	2320	- 19,7	- 19,2	140	185
Yb	2210	14620	- 19,1	- 23,8	122	156
Lu	2930	2330	- 19,8	- 19,2	169	229

Os gráficos de $\log K_1$, $\log K_2$, ΔH_1^\ominus e ΔH_2^\ominus em função do número atômico e o raio iônico (Pauling⁽¹⁰⁴⁾) estão mostrados nas figuras (10), (11), (12) e (13). Em todos os casos, nota-se uma diminuição nos valores de $\log K$ e ΔH até o gadolínio, seguida de um aumento até o lutécio.

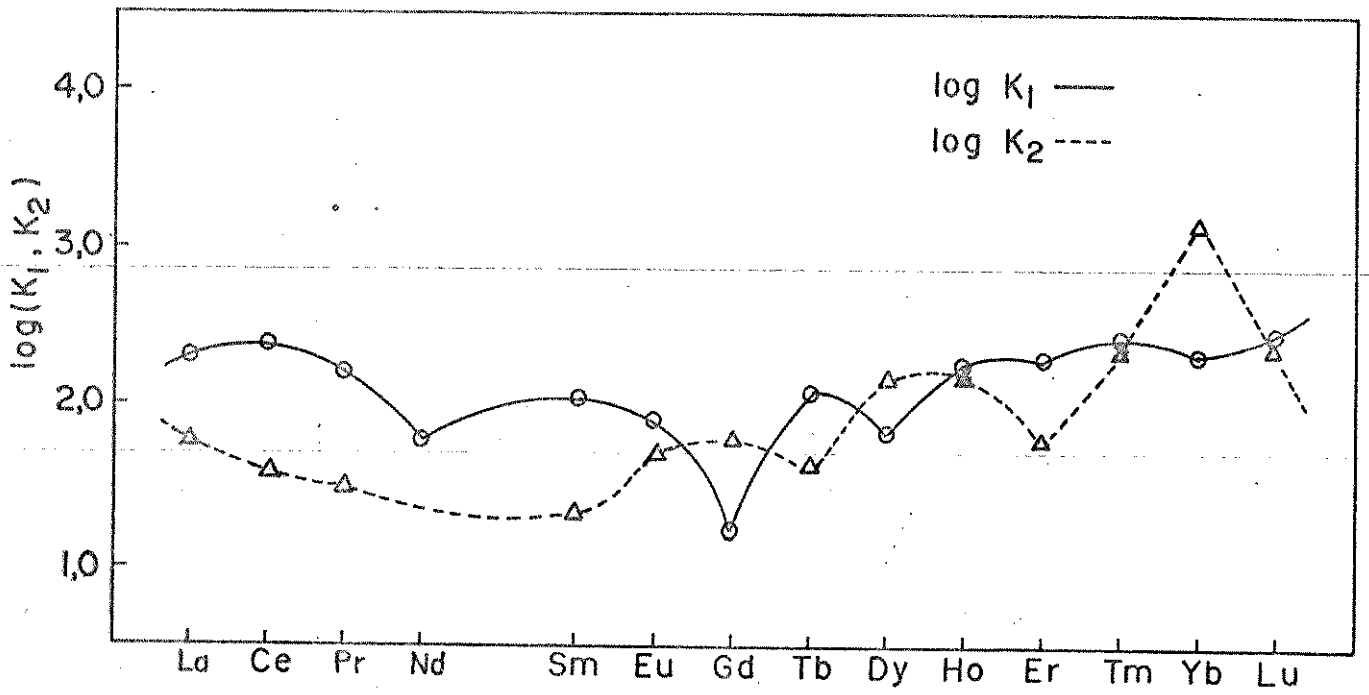


Fig. 10 - Gráfico de $\log K_1$ e $\log K_2$ em função do número atômico

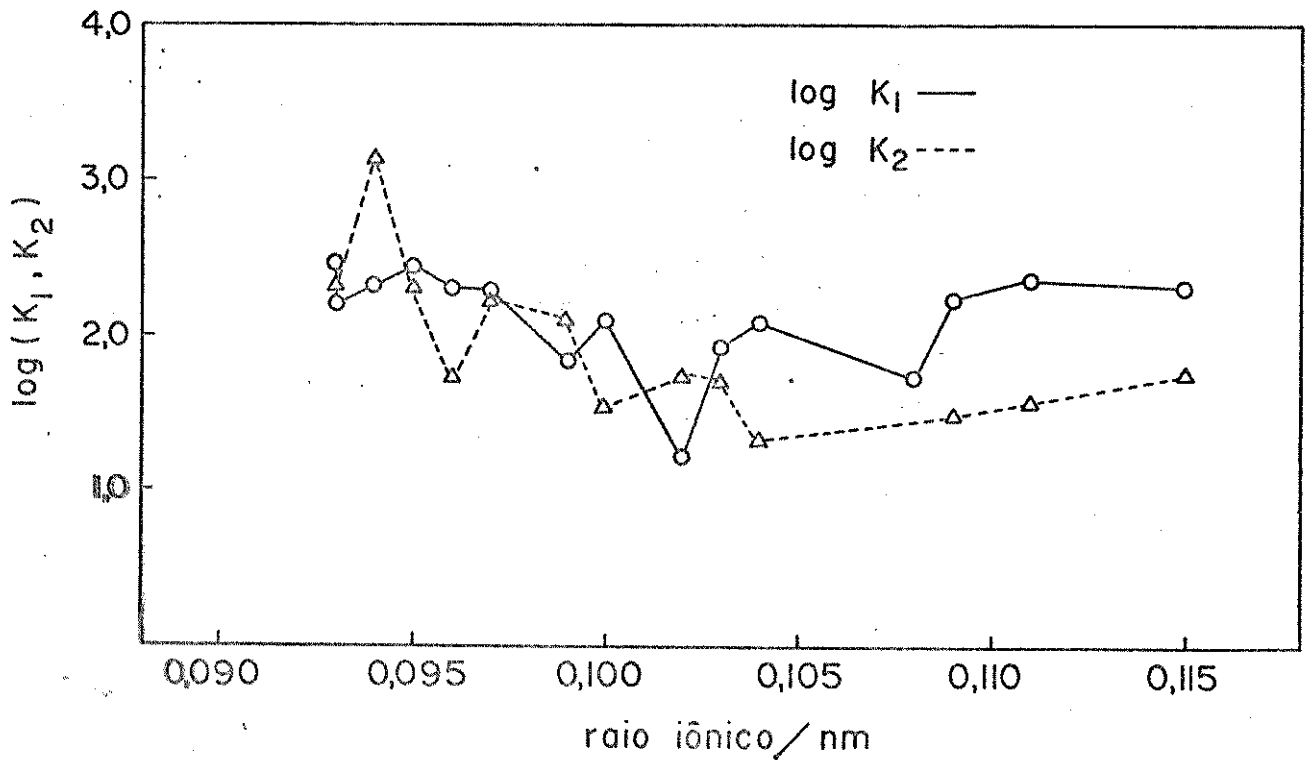


Fig. 11 - Gráfico do $\log K_1$ e $\log K_2$ em função do raio iônico

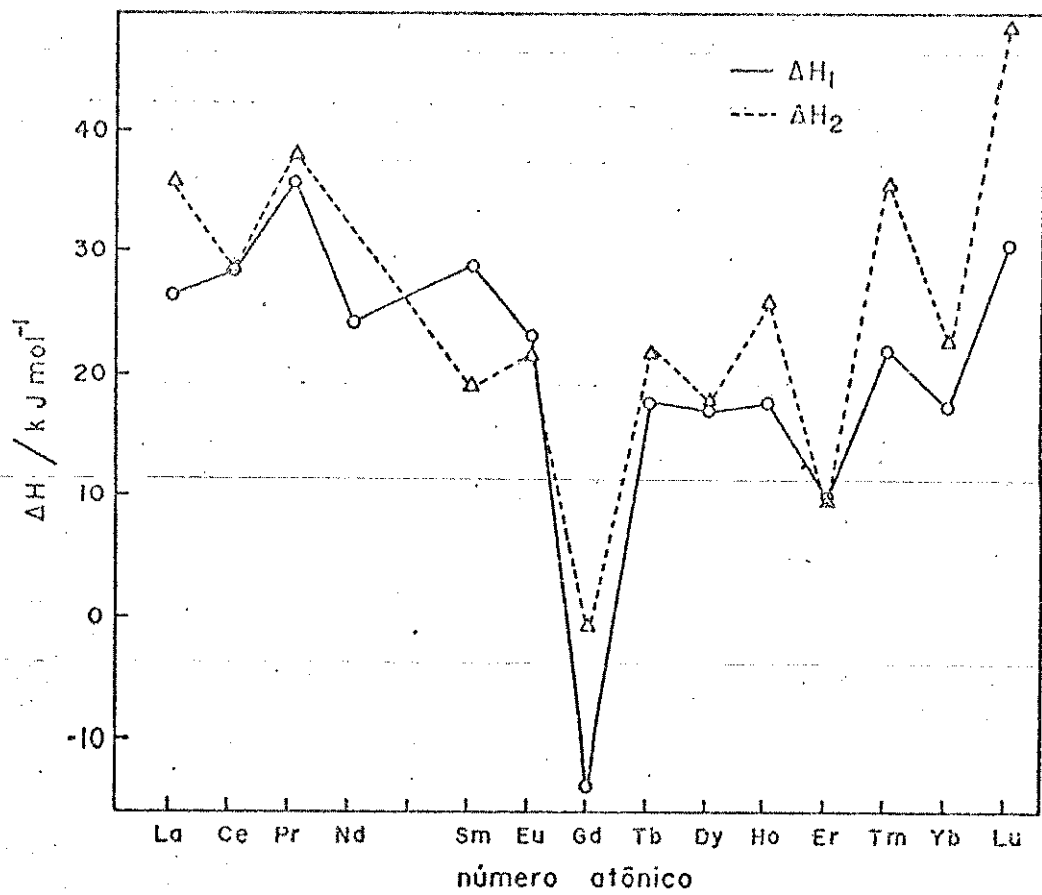


Fig. 12 - Gráfico de ΔH_1 e ΔH_2 em função do número atômico

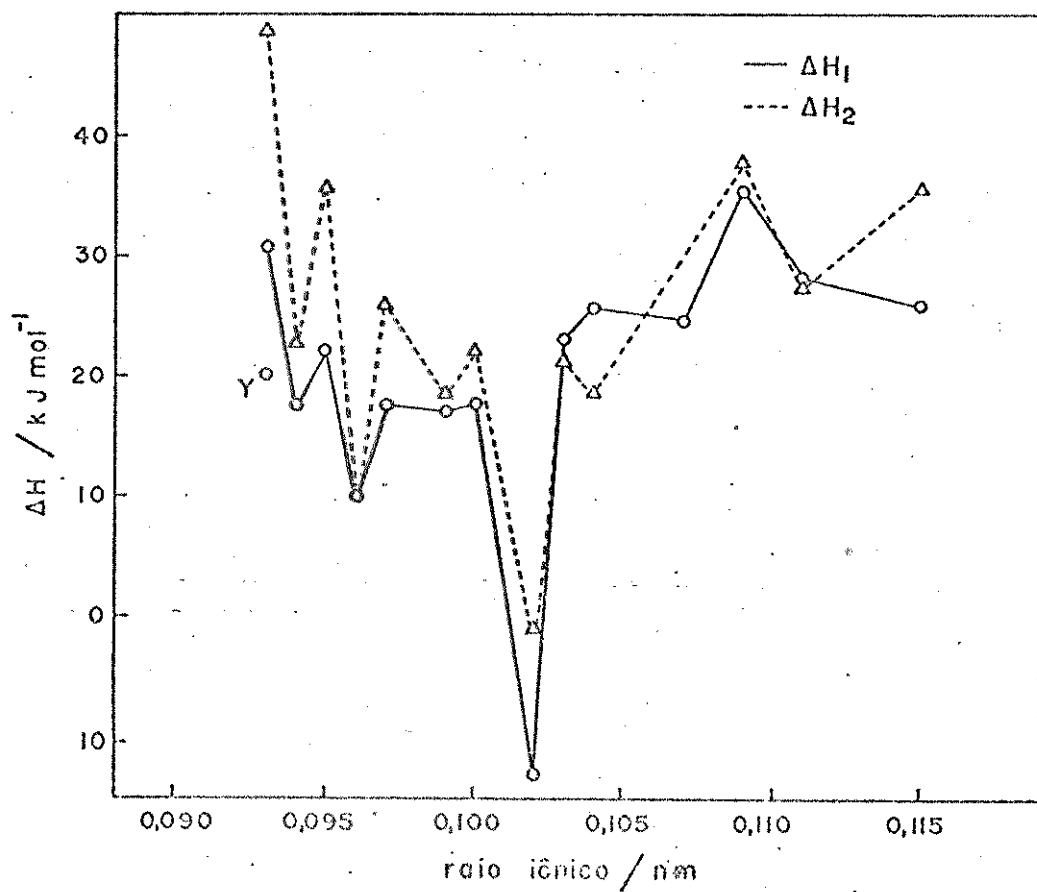


Fig. 13 - Gráfico de ΔH_1 e ΔH_2 em função do raio iônico

6.2. Curvas de distribuição das espécies presentes em equilíbrio na solução

O conhecimento da distribuição das espécies LnCl^{2+} e LnCl_2^+ formadas em solução de DMA, assim como do cation Ln^{+3} em função da concentração do ion cloreto auxilia a compreensão dos sistemas estudados, desde que a formação destas espécies se dá por etapas.

Uma das maneiras de se estudar esta distribuição é utilizando as chamadas funções de distribuição⁽¹⁰¹⁾, que são definidas como sendo a fração de Ln^{+3} ou de Cl^- na espécie LnCl^{2+} ou LnCl_2^+ , ou seja:

$$\alpha_1 = \frac{[\text{LnCl}^{2+}]}{[\text{Cl}^-]} \quad \text{e} \quad \alpha_2 = \frac{[\text{LnCl}_2^+]}{[\text{Cl}^-]}$$

onde, em geral se faz um gráfico de α_1 ou α_2 contra $-\log[\text{Cl}^-]$.

Neste trabalho, utilizou-se um outro modo de se representar as concentrações das espécies formadas em soluções no equilíbrio, graficamente e está mostrado nas figuras (14), (15) e (16). Estas figuras representam a distribuição das espécies LnCl^{2+} e LnCl_2^+ presentes em equilíbrio nos sistemas; $\text{La}^{+3} - \text{Cl}$, $\text{Gd}^{+3} - \text{Cl}^-$ e $\text{Tm}^{+3} - \text{Cl}^-$. As tabelas (15), (16) e (17) apresentam os dados utilizados para a construção dessas figuras e foram obtidas pelo 2º programa de cálculo. Esta representação foi adotada devido a facilidade de cálculo.

TABELA 15

Concentrações de Cl^- , La^{+3} , LaCl^{+2} e LaCl_2^+ em cada ponto da titulação.

ENTRE COM OS VOLUMES E OS CALORES,
DOIS EM CADA LINHA: VOLUME, ESPACIO, R.

0.0900 0.0
0.0905 4.3
0.0910 8.4
0.0915 12.7
0.0920 16.7
0.0925 20.7
0.0930 24.6
0.0935 28.4
0.0940 32.2
0.0945 35.9
0.0950 39.4
0.0955 43.0
0.0960 46.5
0.0965 49.9
0.0970 53.3
0.0975 56.6
0.0980 59.8
0.0985 63.0
0.0990 66.2
0.0995 69.2
0.1000 72.3

RAIZ	L	LX	LX2	QCALC
0.1310063E-13	0.5000000E-01	0.1388667E-12	0.1124154E-24	0.3263252E-09
0.1747704E-03	0.4792875E-01	0.1775824E-02	0.1917800E-04	4.258632
0.3544074E-03	0.4592448E-01	0.3450507E-02	0.7556508E-04	8.445762
0.5391490E-03	0.4398533E-01	0.5027505E-02	0.1674930E-03	12.56220
0.7292442E-03	0.4210956E-01	0.6510128E-02	0.2933580E-03	16.60869
0.9249537E-03	0.4029548E-01	0.7901549E-02	0.4516143E-03	20.58589
0.1126550E-02	0.3854151E-01	0.9204817E-02	0.6407686E-03	24.49437
0.1334320E-02	0.3684610E-01	0.1042287E-01	0.8593748E-03	28.33466
0.1548560E-02	0.3520778E-01	0.1155853E-01	0.1106028E-02	32.10721
0.1769586E-02	0.3362514E-01	0.1261454E-01	0.1379363E-02	35.81242
0.1997723E-02	0.3209682E-01	0.1359356E-01	0.1678045E-02	39.45061
0.2233313E-02	0.3062152E-01	0.1449813E-01	0.2000769E-02	43.02206
0.2476713E-02	0.2919797E-01	0.1533078E-01	0.2346255E-02	46.52700
0.2728296E-02	0.2782496E-01	0.1609392E-01	0.2713244E-02	49.96561
0.2988450E-02	0.2650131E-01	0.1678995E-01	0.3100493E-02	53.33801
0.3257580E-02	0.2522589E-01	0.1742118E-01	0.3506776E-02	56.64429
0.3536105E-02	0.2399759E-01	0.1798990E-01	0.3930876E-02	59.88450
0.3824463E-02	0.2281534E-01	0.1849836E-01	0.4371586E-02	63.05865
0.4123104E-02	0.2167808E-01	0.1894876E-01	0.4827703E-02	66.16672
0.4432495E-02	0.2058480E-01	0.1934330E-01	0.5298029E-02	69.20864
0.4753119E-02	0.1953449E-01	0.1968414E-01	0.5781368E-02	72.18435

RESVID

-0.3263252E-09
0.4136771E-01
-0.4576159E-01
0.1377948
0.9130788E-01
0.1141140
0.1056294
-0.6533623E-01
0.9278965E-01
0.8758354E-01
-0.5060816E-01
-0.2206039E-01
-0.2700233E-01
-0.6560850E-01
-0.3800869E-01
-0.4429102E-01
-0.8450222E-01
-0.5865097E-01
0.3328323E-01
-0.8637438E-02
0.1156483

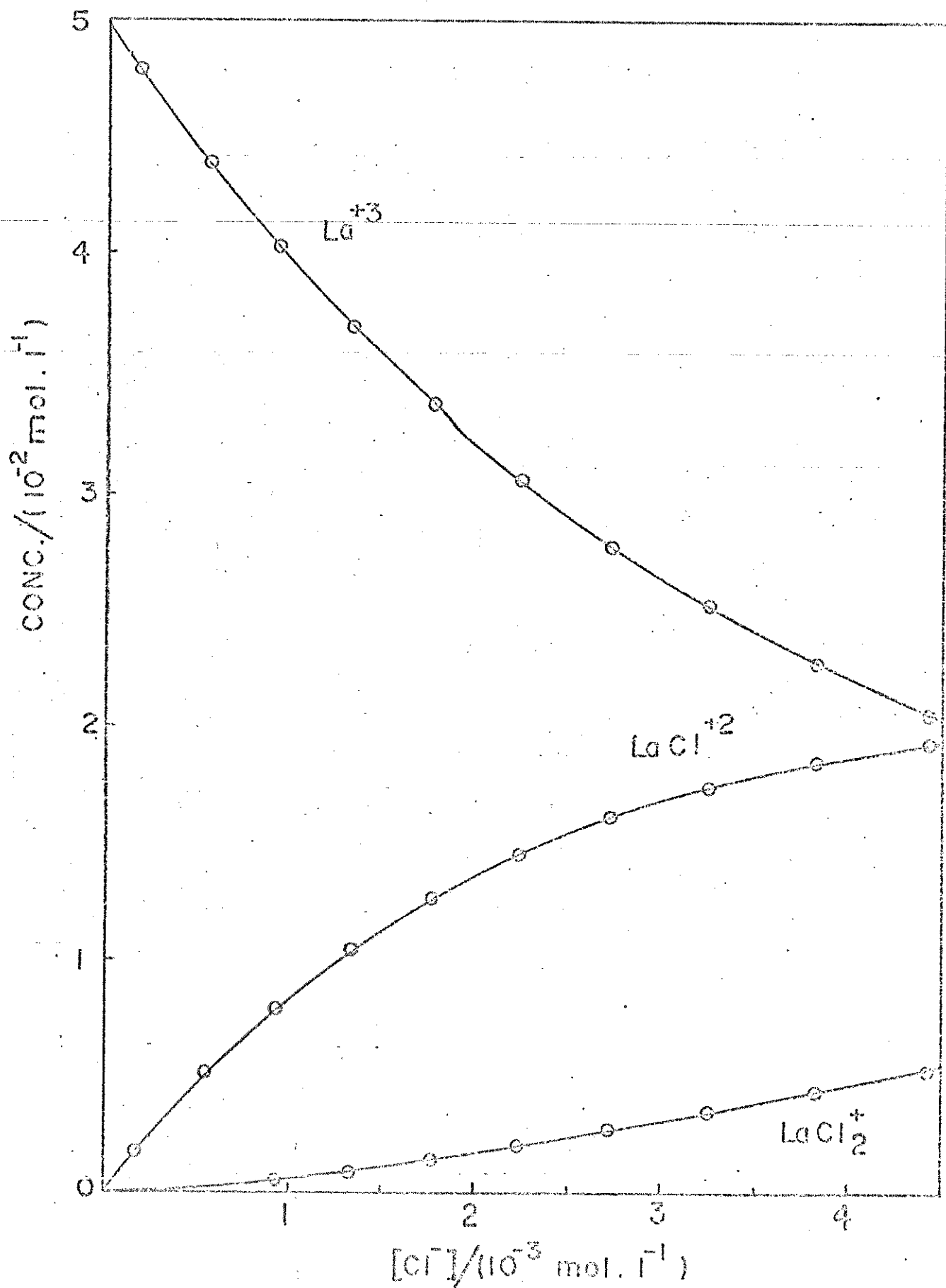


Fig. 14 - Curva de distribuição das espécies LaCl^{2+} e LaCl_2^+ presentes em equilíbrio no sistema $\text{La}^{+3}-\text{Cl}^-$ em DMA a 298K.

TABELA 16

Concentrações de Cl^- , Gd^{+3} , GdCl^{2+} e GdCl_2^+ em cada ponto da titulação.

ENTRE COM OS VOLUMES E OS CALORES,
DOIS EM CADA LINHA: VOLUME, ESPACO, Q.

0.0900 0.0
0.0905 -0.99
0.0910 -1.88
0.0915 -2.68
0.0920 -3.40
0.0925 -4.10
0.0930 -4.79
0.0935 -5.40
0.0940 -5.98
0.0945 -6.49
0.0950 -7.00
0.0955 -7.48
0.0960 -7.98
0.0965 -8.40
0.0970 -8.80
0.0975 -9.14
0.0980 -9.50
0.0985 -9.80
0.0990 -10.10
0.0995 -10.40
0.1000 -10.60

RAIZ	L	LX	LX2	QCALC
0.3375079E-13	0.5000000E-01	0.2835066E-13	0.5946181E-25	-0.3361934E-10
0.1032672E-02	0.4882239E-01	0.8470145E-03	0.5435564E-04	-1.015453
0.1979584E-02	0.4767018E-01	0.1585346E-02	0.1950218E-03	-1.920514
0.2863773E-02	0.4654260E-01	0.2239229E-02	0.3984999E-03	-2.740015
0.3700234E-02	0.4543887E-01	0.2824659E-02	0.6495108E-03	-3.490224
0.4499218E-02	0.4435829E-01	0.3352904E-02	0.9374529E-03	-4.182513
0.5268165E-02	0.4330019E-01	0.3832291E-02	0.1254611E-02	-4.825221
0.6012666E-02	0.4226398E-01	0.4269202E-02	0.1595163E-02	-5.424691
0.6737051E-02	0.4124908E-01	0.4668673E-02	0.1954585E-02	-5.985888
0.7444761E-02	0.4025499E-01	0.5034772E-02	0.2329281E-02	-6.512796
0.8138583E-02	0.3928123E-01	0.5370852E-02	0.2716334E-02	-7.008666
0.8820818E-02	0.3832735E-01	0.5679720E-02	0.3113343E-02	-7.476206
0.9493390E-02	0.3739294E-01	0.5963761E-02	0.3518299E-02	-7.917695
0.1015794E-01	0.3647760E-01	0.6225024E-02	0.3929504E-02	-8.335083
0.1081584E-01	0.3558096E-01	0.6465290E-02	0.4345506E-02	-8.730049
0.1146838E-01	0.3470267E-01	0.6686123E-02	0.4765054E-02	-9.104059
0.1211657E-01	0.3384240E-01	0.6888905E-02	0.5187059E-02	-9.458401
0.1276136E-01	0.3299985E-01	0.7074867E-02	0.5610565E-02	-9.794218
0.1340360E-01	0.3217470E-01	0.7245115E-02	0.6034733E-02	-10.11253
0.1404404E-01	0.3136667E-01	0.7400646E-02	0.6458814E-02	-10.41425
0.1468334E-01	0.3057549E-01	0.7542367E-02	0.6882145E-02	-10.70021

THEVIO

0.3361934E-10
0.2545310E-01
0.4051448E-01
0.6001538E-01
0.9022376E-01
0.8251262E-01
0.3522092E-01
0.2469128E-01
0.5888462E-02
0.2279562E-01
0.8666039E-02
-0.3784491E-02
-0.6230479E-01
-0.6491745E-01
-0.6995130E-01
-0.3594136E-01
-0.4159880E-01
-0.5782008E-02
0.1252842E-01
0.1424637E-01
0.1002076

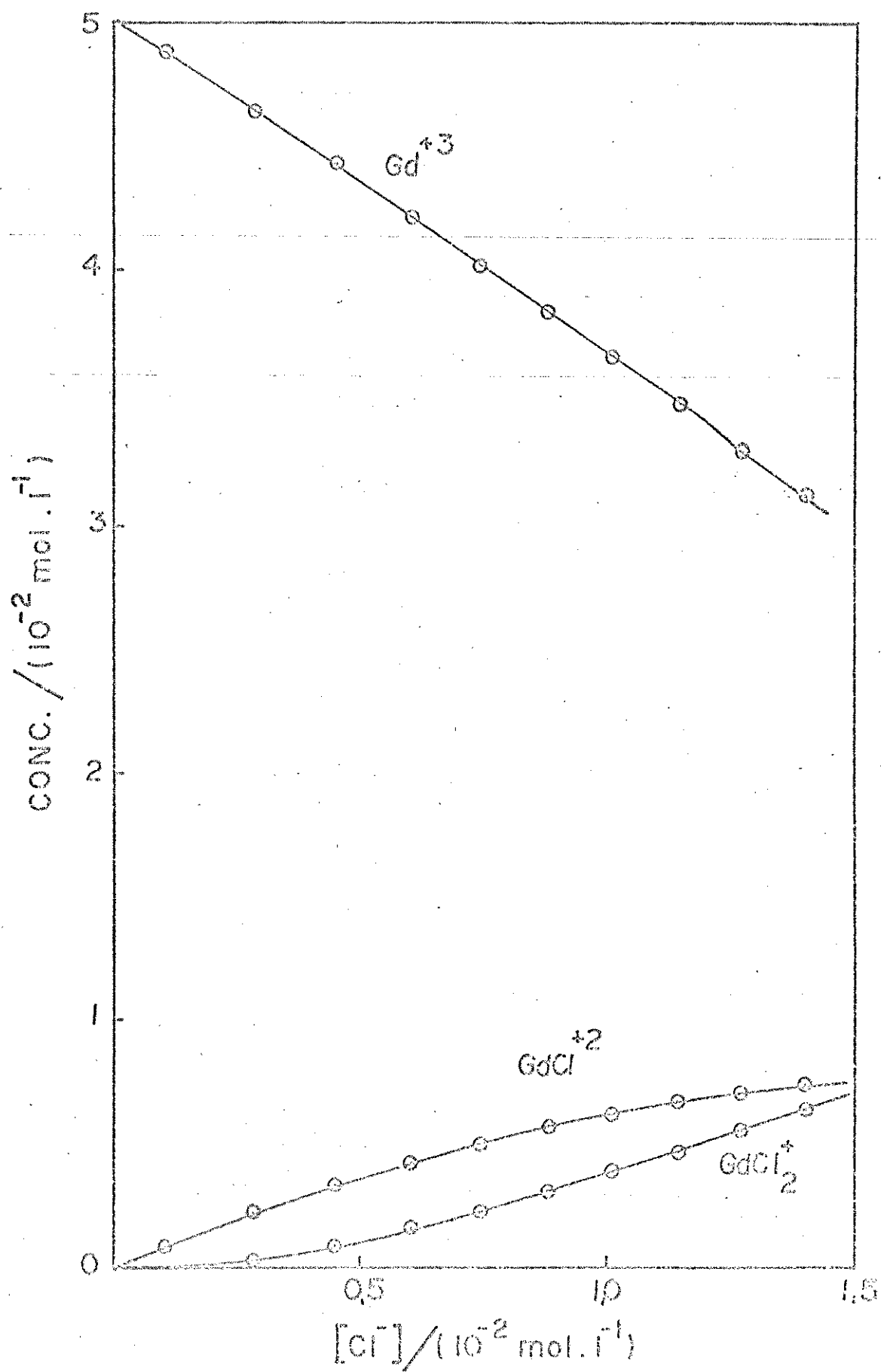


Fig. 15 - Curva de distribuição das espécies GdCl^{2+} e GdCl_2^+ presentes em equilíbrio no sistema $\text{Gd}^{+3}-\text{Cl}^-$ em DMA a 298K.

TABELA 17

Concentrações de Cl^- , Tm^{+3} , TmCl^{2+} e TmCl_2^+ em cada ponto da titulação.ENTRE COM OS VOLUMES E OS CALORES,
DOIS EM CADA LINHA: VOLUME, ESPACO, R.

0.0900 0.0
0.0905 3.68
0.0910 7.30
0.0915 10.92
0.0920 14.49
0.0925 17.91
0.0930 21.40
0.0935 24.80
0.0940 28.10
0.0945 31.47
0.0950 34.75
0.0955 38.00
0.0960 41.30
0.0965 44.50
0.0970 47.62
0.0975 50.80
0.0980 53.98
0.0985 57.09
0.0990 60.20
0.0995 63.32
0.1000 66.50

RAIZ	L	LX	LX2	QCALC
0.3191891E-15	0.5000000E-01	0.4535677E-14	0.3369992E-27	0.9033994E-11
0.1288620E-03	0.4791630E-01	0.1754818E-02	0.5263751E-04	3.685686
0.2536118E-03	0.4594361E-01	0.3311453E-02	0.1954909E-03	7.307826
0.3755852E-03	0.4406550E-01	0.4703608E-02	0.4112237E-03	10.87598
0.4957664E-03	0.4227003E-01	0.5955712E-02	0.6873049E-03	14.39694
0.6149193E-03	0.4054814E-01	0.7086196E-02	0.1014308E-02	17.87573
0.7336623E-03	0.3889277E-01	0.8109408E-02	0.1384918E-02	21.31615
0.8525157E-03	0.3729823E-01	0.9036809E-02	0.1793311E-02	24.72113
0.9719318E-03	0.3575988E-01	0.9877702E-02	0.2234757E-02	28.09296
0.1092317E-02	0.3427385E-01	0.1063985E-01	0.2705345E-02	31.43346
0.1214043E-02	0.3283689E-01	0.1132975E-01	0.3201790E-02	34.74405
0.1337463E-02	0.3144620E-01	0.1195292E-01	0.3721299E-02	38.02563
0.1462916E-02	0.3009939E-01	0.1251415E-01	0.4261469E-02	41.27967
0.1590735E-02	0.2879436E-01	0.1301755E-01	0.4820208E-02	44.50622
0.1721251E-02	0.2752930E-01	0.1346677E-01	0.5395680E-02	47.70594
0.1854800E-02	0.2630259E-01	0.1386499E-01	0.5986257E-02	50.87913
0.1991726E-02	0.2511282E-01	0.1421507E-01	0.6590480E-02	54.02595
0.2132383E-02	0.2395871E-01	0.1451954E-01	0.7207036E-02	57.14642
0.2277145E-02	0.2283914E-01	0.1478068E-01	0.7834724E-02	60.24044
0.2426399E-02	0.2175312E-01	0.1500057E-01	0.8472443E-02	63.30779
0.2580560E-02	0.2069974E-01	0.1518109E-01	0.9119175E-02	66.34814

DESVIDO

-0.9033994E-11
-0.5686194E-02
-0.7825971E-02
0.4402065E-01
-0.9305835E-01
0.3426933E-01
0.8385134E-01
0.7886982E-01
0.7037640E-02
0.3653693E-01
0.5952358E-02
-0.2582979E-01
0.2032757E-01
-0.6220818E-02
-0.8593941E-01
-0.7913017E-01
-0.4574693E-01
-0.5642128E-01
-0.4044437E-01
0.1220694E-01
0.1518583

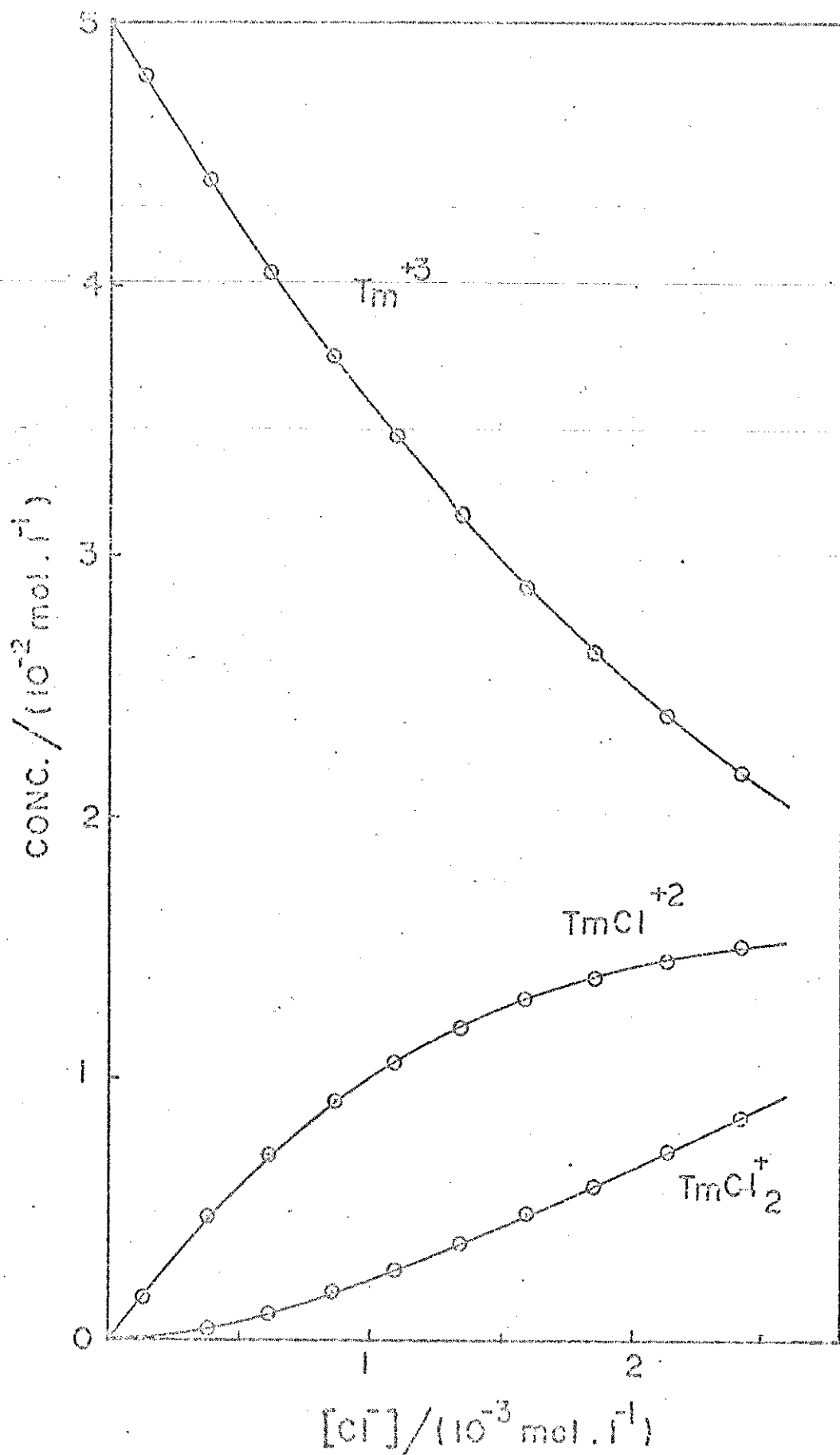


Fig. 16 - Curva de distribuição das espécies TmCl^{2+} e TmCl_2^+ presentes em equilíbrio no sistema $\text{Tm}^{+3}-\text{Cl}^-$ em DMA a 298K.

Observa-se na figura (14), que a espécie LaCl_2^{2+} predomina em toda a faixa de concentração mostrada pelo gráfico, ao contrário da espécie LaCl_2^+ que adquire importância somente em concentrações de ligante superiores a $1 \times 10^{-3} \text{M}$, estando em maior quantidade a concentração $4,5 \times 10^{-3} \text{M}$ de cloreto. A espécie análoga GdCl_2^+ apresenta também contribuição muito pequena à composição do meio, adquirindo importância somente em concentrações de ligante superiores a $4 \times 10^{-3} \text{M}$. A espécie TmCl_2^{2+} , da mesma forma que as espécies LaCl_2^{2+} e GdCl_2^{2+} , predomina em toda a faixa de concentração, sendo que a espécie TmCl_2^+ inicia a sua formação em concentrações de ligante superiores a $0,2 \times 10^{-3} \text{M}$.

Analisando as figuras (14), (15) e (16), nota-se que em relação ao ion Tm^{+3} , as espécies oriundas da interação deste com Cl^- , apresentam-se mais estáveis que as correspondentes dos sistemas $\text{La}^{+3} - \text{Cl}^-$ e $\text{Gd}^{+3} - \text{Cl}^-$ pois seus valores máximos ocorrem em menor concentração de ligante.

A figura (17), representa a distribuição da espécie NdCl_2^{2+} presente em equilíbrio no sistema $\text{Nd}^{+3} - \text{Cl}^-$. A tabela (18) apresenta os dados utilizados para a construção da referida figura. Neste sistema, como também no sistema $\text{Nd}^{+3} - \text{Br}^-$ não se observou, nas condições de concentração utilizadas neste trabalho, o aparecimento das espécies NdCl_2^+ e NdBr_2^+ , embora tenha sido constatada a existência da espécie $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2^+$. A figura (18) e a tabela (19) são respectivamente a distribuição das espécies $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2^{2+}$ e $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2^+$ presentes em equilíbrio e os dados utilizados na construção dessa figura.

Concentrações de Cl^- , Nd^{+3} e NdCl^{2+} em cada ponto da titulação.

ENTRE COM OS VOLUMES E OS CALORES,
DOIS EM CADA LINHA: VOLUME, ESPACO, R.

0.0900 0.0
0.0905 3.2
0.0910 6.3
0.0915 9.4
0.0920 12.4
0.0925 15.3
0.0930 18.2
0.0935 21.0
0.0940 23.7
0.0945 26.4
0.0950 29.0
0.0955 31.4
0.0960 33.9
0.0965 36.2
0.0970 38.5
0.0975 41.0
0.0980 43.0
0.0985 45.0
0.0990 46.8
0.0995 48.7
0.1000 50.5

RAIZ	L	LX	LX2	QCALC
0.0000000E+00	0.4999000E-01	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00
0.5236268E-03	0.4824849E-01	0.1465324E-02	0.0000000E+00	3.192483
0.1069167E-02	0.4655378E-01	0.2886878E-02	0.0000000E+00	6.324355
0.1637273E-02	0.4490612E-01	0.4264367E-02	0.0000000E+00	9.393386
0.2228555E-02	0.4330573E-01	0.5597533E-02	0.0000000E+00	12.39741
0.2843371E-02	0.4175276E-01	0.6886161E-02	0.0000000E+00	15.33435
0.3482814E-02	0.4024733E-01	0.8130091E-02	0.0000000E+00	18.20224
0.4146710E-02	0.3878949E-01	0.9329228E-02	0.0000000E+00	20.99925
0.4835593E-02	0.3737922E-01	0.1048555E-01	0.0000000E+00	23.72371
0.5549734E-02	0.3601640E-01	0.1159312E-01	0.0000000E+00	26.37416
0.6289271E-02	0.3470085E-01	0.1265810E-01	0.0000000E+00	28.94933
0.7054262E-02	0.3343227E-01	0.1367872E-01	0.0000000E+00	31.44817
0.7844652E-02	0.3221028E-01	0.1465535E-01	0.0000000E+00	33.86989
0.8660273E-02	0.3103437E-01	0.1558843E-01	0.0000000E+00	36.21398
0.9500844E-02	0.2990394E-01	0.1647854E-01	0.0000000E+00	38.48016
0.1036598E-01	0.2881829E-01	0.1732633E-01	0.0000000E+00	40.66845
0.1125518E-01	0.2777661E-01	0.1813258E-01	0.0000000E+00	42.77914
0.1216784E-01	0.2677799E-01	0.1889815E-01	0.0000000E+00	44.81280
0.1310324E-01	0.2582144E-01	0.1962401E-01	0.0000000E+00	46.77023
0.1406066E-01	0.2490538E-01	0.2031120E-01	0.0000000E+00	48.65250
0.1503917E-01	0.2403017E-01	0.2096083E-01	0.0000000E+00	50.46090

DESVID

0.0000000E+00
0.7516712E-02
-0.2435517E-01
0.6614089E-02
0.2590179E-02
-0.3434908E-01
-0.2238035E-02
0.7507801E-03
-0.2371359E-01
0.2583623E-01
0.5067277E-01
-0.4816651E-01
0.3010798E-01
-0.1397562E-01
0.1984406E-01
0.3315516
0.2206571
-0.1672034
0.2977180E-01
0.4750395E-01
0.3910017E-01

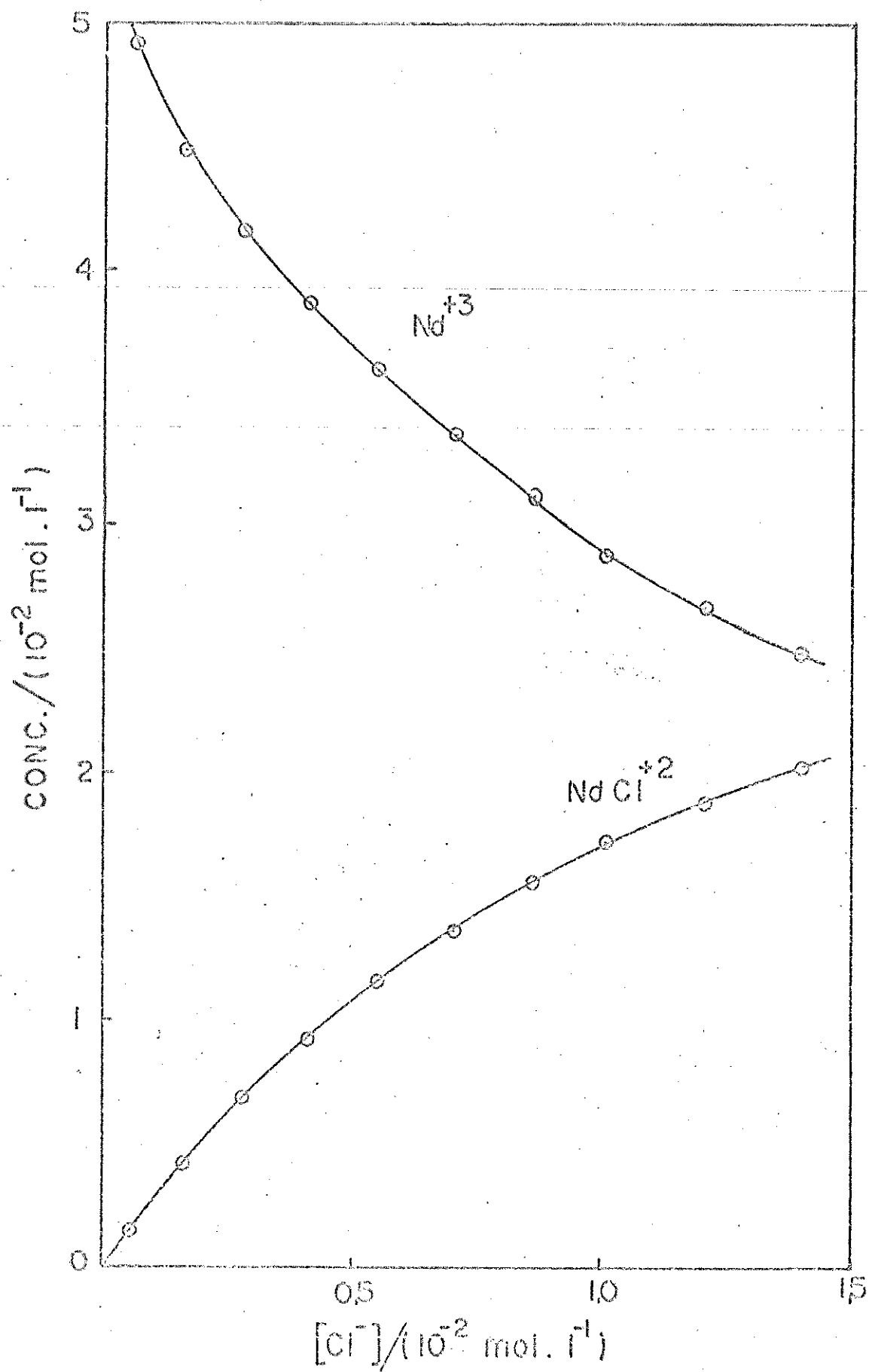


Fig. 17 - Curva de distribuição da espécie NdCl^{2+} presente em equilíbrio no sistema $\text{Nd}^{3+}-\text{Cl}^-$ em DMA a 298K.

Concentrações de NO_3^- , Nd^{+3} , NdNO_3^{2+} e $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2^+$ em cada ponto da titulação.

ENTRE COM OS VOLUMES E OS CALORES,
DOIS EM CADA LINHA: VOLUME, ESPACO, Q.

0.0900 0.0
0.0905 1.3
0.0910 2.5
0.0915 3.7
0.0920 4.9
0.0925 6.0
0.0930 7.1
0.0935 8.2
0.0940 9.2
0.0945 10.2
0.0950 11.2
0.0955 12.1
0.0960 13.0
0.0965 13.9
0.0970 14.7
0.0975 15.5
0.0980 16.2
0.0985 16.9
0.0990 17.6
0.0995 18.2
0.1000 18.7

RAIZ	L	LX	LX2	QCALC
0.5273559E-15	0.4999000E-01	0.6590631E-15	0.3197560E-28	0.8898200E-12
0.8283659E-03	0.4862998E-01	0.1007085E-02	0.7674964E-04	1.424977
0.1567290E-02	0.4731924E-01	0.1854074E-02	0.2673402E-03	2.733246
0.2246441E-02	0.4604979E-01	0.2586204E-02	0.5344975E-03	3.956373
0.2882824E-02	0.4481665E-01	0.3229963E-02	0.8566503E-03	5.112792
0.3487261E-02	0.4361641E-01	0.3802545E-02	0.1219963E-02	6.214420
0.4067150E-02	0.4244658E-01	0.4315916E-02	0.1614920E-02	7.269510
0.4627824E-02	0.4130524E-01	0.4778837E-02	0.2034638E-02	8.284062
0.5173293E-02	0.4019085E-01	0.5197976E-02	0.2473940E-02	9.262609
0.5706659E-02	0.3910214E-01	0.5578564E-02	0.2928917E-02	10.20868
0.6230399E-02	0.3803806E-01	0.5924808E-02	0.3396080E-02	11.12507
0.6746535E-02	0.3699769E-01	0.6240155E-02	0.3873147E-02	12.01405
0.7256744E-02	0.3598025E-01	0.6527487E-02	0.4357884E-02	12.87751
0.7762450E-02	0.3498505E-01	0.6789242E-02	0.4848506E-02	13.71700
0.8264874E-02	0.3401146E-01	0.7027512E-02	0.5343498E-02	14.53384
0.8765082E-02	0.3305895E-01	0.7244109E-02	0.5841559E-02	15.32916
0.9264012E-02	0.3212700E-01	0.7440622E-02	0.6341561E-02	16.10392
0.9762503E-02	0.3121517E-01	0.7618455E-02	0.6842517E-02	16.85896
0.1026131E-01	0.3032304E-01	0.7778855E-02	0.7343554E-02	17.59502
0.1076112E-01	0.2945025E-01	0.7922942E-02	0.7843897E-02	18.31271
0.1126257E-01	0.2859642E-01	0.8051729E-02	0.8342851E-02	19.01263

DESVIO

-0.8898200E-12
-0.1249768
-0.2332445
-0.2563734
-0.2127922
-0.2144204
-0.1695097
-0.8406198E-01
-0.6260848E-01
-0.8676291E-02
0.7493305E-01
0.8594561E-01
0.1224895
0.1829997
0.1661586
0.1708401
0.9607768E-01
0.4103589E-01
-0.4983664E-02
-0.1127141
-0.3126256

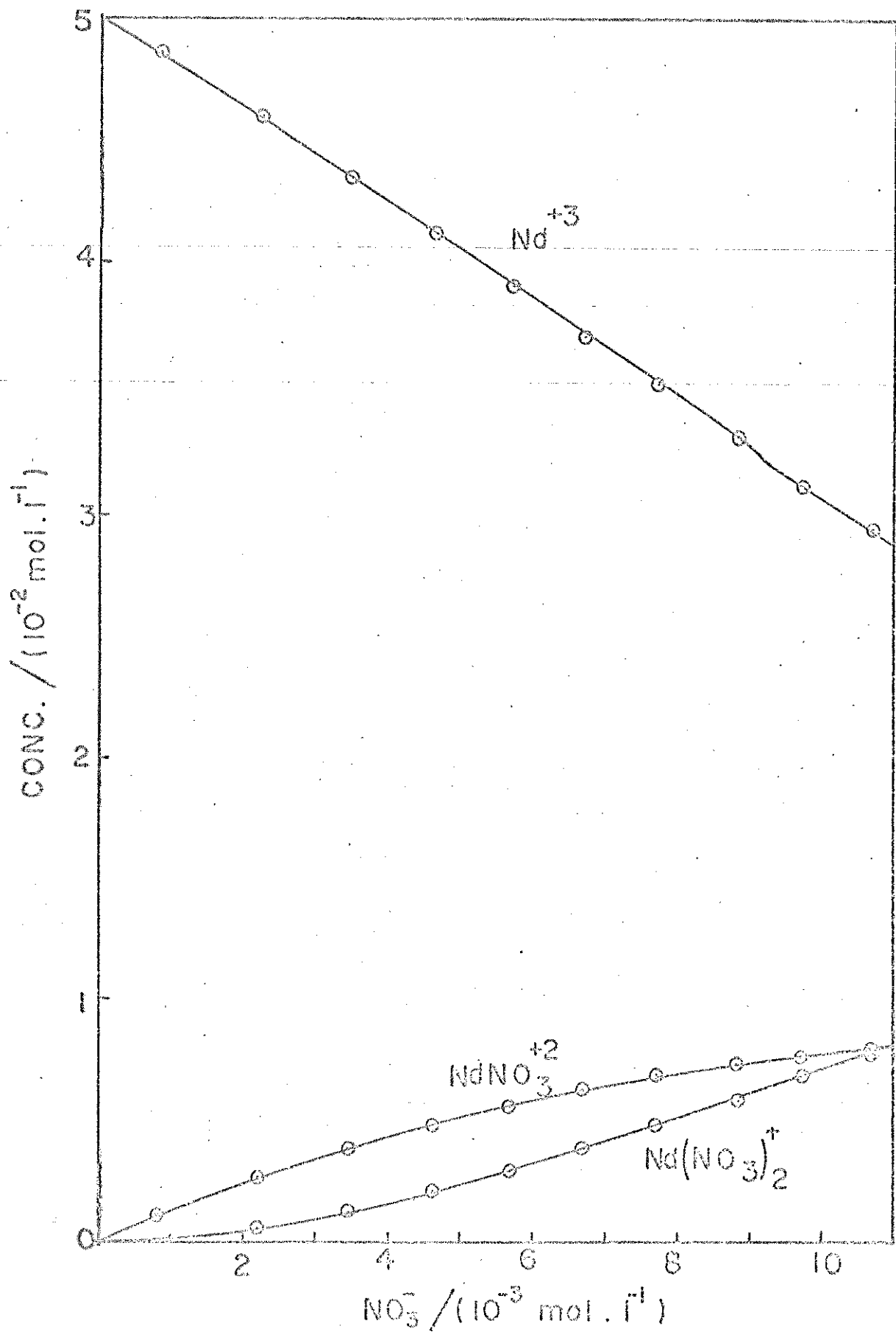
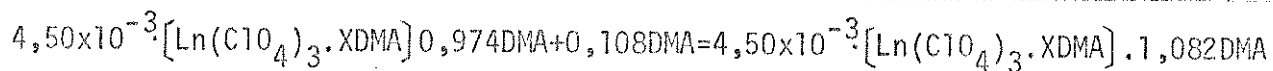


Fig. 18 - Curva de distribuição das espécies NdNO_3^{2+} e $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2^+$ em equilíbrio no sistema $\text{Nd}^{+3}-\text{NO}_3^-$ em DMA a 298K.

6.3. "Calor integral" de diluição dos compostos de adição de lantanídeos

A determinação do "calor integral" de diluição, ΔH_{dil} , das soluções $5,0 \times 10^{-2} M$ de lantanídeo ou seja:



$$X = 6,7 \text{ ou } 8$$

foi feita, dividindo-se o valor de ΣQ_{obs} do último ponto da titulação (correspondente ao volume da solução igual a 100ml na curva de diluição) pelo número de moles do composto de adição existente na solução. Os valores do "calor integral" de diluição estão na tabela (20).

TABELA 20

"Calor integral" de diluição das soluções $5,0 \times 10^{-2} M$ de compostos de adição de Lantanídeos de Fórmula geral $\text{Ln}(\text{C}_{10}\text{H}_4)_3 \cdot \text{XDMA}$ (X=6,7 ou 8)

Ln^{+3}	$-\Delta H_{dil} / \text{kJmol}^{-1}$
Y	0,33
La	0,22
Ce	0,27
Pr	0,29
Nd	0,20
Sm	0,27
Eu	0,27
Gd	0,31
Tb	0,26
Dy	0,25
Ho	0,40
Er	0,39
Tm	0,47
Yb	0,45
Lu	0,56

Note-se que os valores de ΔH_{dil} não apresentam descontinuidades, como observada nos valores de ΔH_1 e ΔH_2 referentes a "quebra do gadolínio".

6.4. Estimativa dos erros

Com a finalidade de se avaliar a precisão das constantes de equilíbrio e das variações de entalpia, foi feita uma estimativa dos desvios cometidos nas determinações experimentais e sua propagação até se obter K_1 , K_2 , ΔH_1 e ΔH_2 .

As medidas feitas são medidas de massa, volume (V , C_L e C_X) e de variação de entalpia (Q_{obs}). Para as duas primeiras, os desvios são os da prática analítica usual e, no caso, podemos estimar que os desvios em V , C_L e C_X não serão maior que 0,3%. Em Q_{obs} , torna-se mais difícil uma avaliação do mesmo tipo e o desvio correspondente foi avaliado da seguinte maneira: na calibração do calorímetro por meio da reação de protonação do THAM, foram feitas 5 titulações e calculados os respectivos valores de pK e ΔH^\ominus . O desvio padrão da média de valores de ΔH^\ominus foi menor que 0,5%. Admitindo-se que todas as grandezas sejam números exatos, menos Q_{obs} , esse desvio em ΔH será devido ao desvio em ΣQ_{obs} (vide eq. 15). Fazendo-se uma superestimativa do desvio em Q_{obs} , podemos considerá-lo como da ordem de 0,5%.

A propagação desses desvios até se ter K_1 , K_2 , ΔH_1 e ΔH_2 pode ser calculada empregando-se os métodos usuais (107,108).

K e ΔH são funções de V , C_L , C_X e Q_{obs} , ou seja:

$$K, \Delta H = f(V, C_L, C_X, Q_{obs}) \quad \text{eq. (26)}$$

Como se pode observar na sequência de cálculo (item 5.3), $K = f(V, C_L \text{ e } C_X)$ e $\Delta H = f(K, Q_{obs}, V, C_L, C_X)$ podemos então fa

torar a equação (26) e ter:

$$K = f(V, C_L, C_X) \text{ e} \quad \text{eq. (27)}$$

$$\Delta H = f(V, C_L, C_X, Q_{\text{obs}}) \quad \text{eq. (28)}$$

Dessas funções teremos então (107):

$$(\Delta K)^2 = (\Delta K_V)^2 + (\Delta K_{C_X})^2 + (\Delta K_{C_L})^2 \quad \text{eq. (29)}$$

$$[\Delta(\Delta H)]^2 = [\Delta(\Delta H)_V]^2 + [\Delta(\Delta H)_{C_L}]^2 + [\Delta(\Delta H)_{C_X}]^2 + [\Delta(\Delta H)_{Q_{\text{obs}}}]^2$$

eq. (30)

sendo que $\Delta K \approx \partial K$, $(\Delta K_V) = \left(\frac{\Delta K}{\Delta V}\right)_{C_L, C_X} \cdot \Delta V \approx \left(\frac{\partial K}{\partial V}\right)_{C_L, C_X} \cdot dV$

e analogamente para os outros termos. As equações (29) e (30) resultaram do desenvolvimento das equações (27) e (28) numa série de Taylor e as subsequentes aproximações indicadas.

Atribuindo-se então valores arbitrários de desvios em V , C_X , C_L e Q_{obs} , podemos então calcular os termos ΔK_V , ΔK_{C_L} , ΔK_{C_X} e $\Delta(\Delta H)_V$, $\Delta(\Delta H)_{C_L}$, $\Delta(\Delta H)_{C_X}$ e $\Delta(\Delta H)_{Q_{\text{obs}}}$.

Assim, atribuindo-se desvios de 0,3% em V , C_X e C_L , separadamente, os valores obtidos de K_1 , K_2 , ΔH_1 e ΔH_2 não se alteram.

No caso de Q_{obs} , desvios de 0,5% nesta variável produzem desvios de 0% em K_1 , 14% em K_2 , 0,5% e ΔH_1 e 1% em ΔH_2 .

As tabelas (21), (22) e (23) mostram os resultados dos cálculos atribuindo-se diferentes desvios em Q_{obs} e na figura (19) está o gráfico correspondente.

Portanto, no cálculo do desvio em K e ΔH , apenas os desvios em Q_{obs} são significantes, enquanto que os de V , C_L e C_X são

desprezíveis. O desvio atribuído a K_1 de ± 1 é uma superestimativa do mesmo.

TABELA 21

Desvios admitidos nos valores de Q_{obs} e desvios encontrados em K_1 , K_2 , ΔH_1 e ΔH_2 para a titulação de La^{+3} e Cl^- em DMA.

Desvio admitido nos valores de Q_{obs}	Valores encontrados de:			
	$K_1/\ell mol^{-1}$	$K_2/\ell mol^{-1}$	$\Delta H_1/kJmol^{-1}$	$\Delta H_2/kJmol^{-1}$
0%	212	62	26,1	36,0
0,1%	212	60	26,1	36,0
0,2%	212	59	26,2	36,1
0,5%	212	53	26,2	36,3
1,0%	212	44	26,4	36,7
2,0%	212	29	26,6	37,9

TABELA 22

Desvios admitidos nos valores de Q_{obs} e desvios encontrados em K_1 , K_2 , ΔH_1 e ΔH_2 para a titulação de Gd^{+3} e Cl^- em DMA

Desvios admitidos nos valores de Q_{obs}	Valores encontrados de:			
	$K_1/\ell mol^{-1}$	$K_2/\ell mol^{-1}$	$\Delta H_1/kJmol^{-1}$	$\Delta H_2/kJmol^{-1}$
0%	17	62	-13,2	- 1,11
0,1%	17	60	-13,2	- 1,11
0,2%	17	59	-13,2	- 1,12
0,5%	17	54	-13,2	- 1,12
1,0%	17	45	-13,3	- 1,13
2,0%	17	30	-13,4	- 1,17

TABELA 23

Desvios admitidos nos valores de Q_{obs} e desvios encontrados em K_1 , K_2 , ΔH_1 e ΔH_2 para a titulação Tm^{+3} com Cl^- em DMA

Desvios admitidos nos valores de Q_{obs}	Valores encontrados de:			
	$K_1/\ell mol^{-1}$	$K_2/\ell mol^{-1}$	$\Delta H_1/kJmol^{-1}$	$\Delta H_2/kJmol^{-1}$
0%	284	232	22,1	35,9
0,1%	284	226	22,2	36,0
0,2%	284	222	22,2	36,1
0,5%	284	201	22,2	36,3
1,0%	284	167	22,4	36,7
2,0%	284	112	22,6	38,0

O gráfico da figura (19) apresenta a % de erro em K_1 , K_2 , ΔH_1 e ΔH_2 em função da % de erro atribuído em Q_{obs} de acordo com os dados das tabelas (21), (22) e (23).

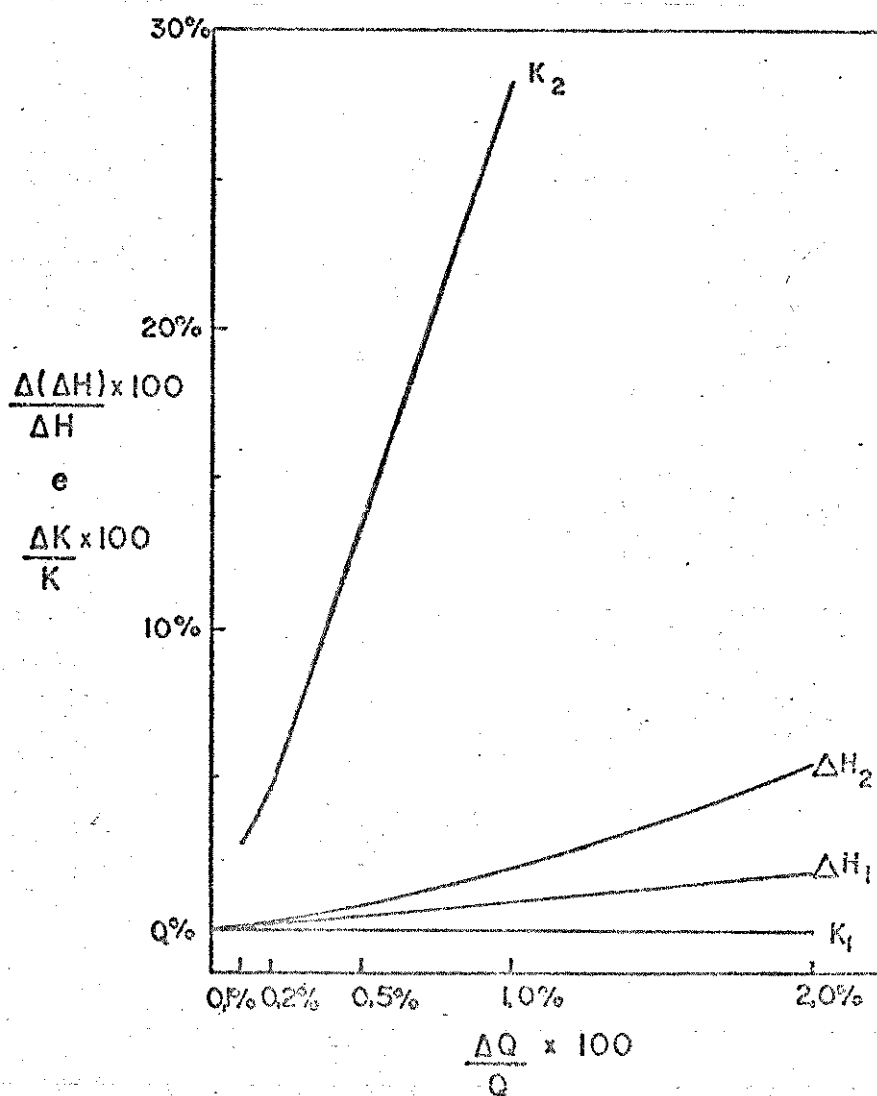


Fig. 19 - % de erro atribuído em Q_{obs} em função da % de erro encontrado em K_1 , K_2 , ΔH_1 e ΔH_2

7. Discussão dos Resultados

Pelos dados apresentados no item 6.1, pode-se então resumidamente concluir:

- Há a formação das espécies LnX^{2+} e LnX_2^+ , caracterizadas por valores baixos de constantes de formação.
- A formação das espécies citadas é endotérmica ($\Delta H < 0$), e, apesar de aproximadas, $\Delta G < 0$ e $\Delta S > 0$.
- Nota-se o efeito de "quebra do gadolínio" para os complexos de Cl^- .
- Os casos estudados de complexos de Br^- e NO_3^- apresentam resultados semelhantes ao do Cl^- .

Resta ainda discutir dois pontos:

- Estabelecer o tipo da interação ions lantanídeos(III) e anion cloreto em DMA, ou seja, trata-se de complexos de esfera interna ou esfera externa?
- Tecer algumas considerações sobre o efeito observado das discontinuidades dos dados de K e ΔH ou seja, a "quebra do gadolínio".

A formação de um par iônico de contato ou de esfera interna ou simplesmente par iônico e a formação de um par iônico separado por solvente pode ser respectivamente melhor visualizada na figura (20).



Fig. 20 - Par iônico de contato e par iônico separado por solvente

Com a finalidade de tentarmos responder se trata-se de par iônico de contato ou não, vamos examinar algumas conclusões já conhecidas sobre:

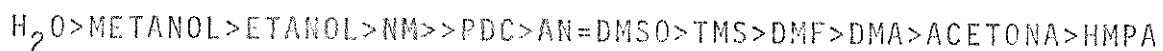
1. A solvatação de ions em DMA;
2. A interação cation-(III), anion num solvente do ponto de vista teórico e experimental;
3. O uso de bandas hipersensitivas para se estudar este tipo de problema (esfera interna ou esfera externa).

7.1. Solvatação de Ions em DMA

Os valores de ΔH e ΔS refletem muitas vezes, os tipos de interação envolvidas na formação de complexos. Desde que a variação de entalpia associada à reação de formação das espécies é uma medida da diferença de energia entre as ligações cation-ligante e cation-solvente, é interessante se ter uma idéia da solvatação dos cations e anions em DMA.

O anion cloreto é solvatado em água, devido a possibilidade deste formar pontes de hidrogênio com a água^(109,110). Já em DMA, onde esta possibilidade não existe, o cloreto praticamente não é solvatado, estando como "livre" em solução^(109,113).

Dentre as evidências experimentais em que se baseia esta afirmação, está a variação de energia livre de solvatação do anion cloreto em relação à acetonitrila $\Delta\Delta G_{SV}(Cl^-) = \Delta G_{SV}^{solvente}(Cl^-) - \Delta G_{SV}^{AN}(Cl^-)$, que decresce na série:



Com os dados da literatura^(104,109,113), pode-se calcular ΔG^\ominus para o processo $Cl^-(g) + \infty DMA = Cl^-(solv)$; sendo seu valor igual a -334 kJmol^{-1} , comparável com o obtido pela fórmula de

$$\text{Born, } \Delta G^\ominus = -\frac{Ze^2L}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \text{ que } \bar{\epsilon} = -372\text{kJmol}^{-1}$$

Ao contrário dos ânions, os dados da literatura^(111,112) mostram que os cátions são fortemente solvatados pela DMA⁽⁷⁰⁾, ocupando o lítio um lugar de destaque devido a sua alta densidade de carga.

Este fato do Cl^- não ter uma interação apreciável com a DMA, já nos leva a crer que a espécie LnCl^{2+} seja de esfera interna, o que pode ser facilmente entendido com o auxílio da figura (20), pois a competição entre o cátion e o solvente pelo íon cloreto é ganha pelo primeiro e a competição entre o Cl^- e a DMA pelo cátion, deverá ser ganha pelo ânion, tendo em vista os resultados já apresentados de Wertz e colaboradores (capítulo 1, 4º grupo, referências 65-67) e a série acima de solvatação do cloreto.

7.2. A interação cátion-ânion num solvente

Ahrland^(28,114,115), fez uma revisão sobre o uso dos parâmetros termodinâmicos para determinação da estrutura de complexos, concluindo entre outras que: complexos de esfera interna entre cátions e ânions duros, caracterizam-se por $\Delta H^\ominus > 0$ e $\Delta S^\ominus > 0$, complexos de esfera externa entre essas mesmas espécies caracterizam-se por $\Delta H^\ominus < 0$ e $\Delta S^\ominus \approx 0$. Estas regras gerais, obtidas para água, podem ser ilustradas pela complexação do Ln^{+3} por Cl^- em água, que apresentam valores negativos de ΔH^\ominus e ΔS^\ominus e foram caracterizados por Choppin com esfera externa^(14,15).

Em 1969, Prue⁽¹¹⁶⁾ publicou um artigo em que analisa e discute, de maneira bastante clara, o problema da formação do par iônico, baseando-se em argumentos eletrostáticos e mecano-estatísticos. Prue inicialmente considera um par iônico em fase gasosa e discute as funções de partição das espécies envolvidas; a

seguir "coloca" o par iônico num solvente considerado como um meio contínuo, obtendo expressões que permitem calcular ΔH^\ominus , ΔG^\ominus , ΔS^\ominus e K^\ominus nestas condições:

$$\Delta H^\ominus = - RTb \left(1 + \frac{d \ln \epsilon}{d \ln T} \right)$$

$$\Delta S^\ominus = R \ln \bar{v} - Rb \left(\frac{d \ln \epsilon}{d \ln T} \right)$$

$$\Delta G^\ominus = - RT \ln \bar{v} - RTb$$

$$K^\ominus = \bar{v} \exp b$$

$$\bar{v} = \frac{4}{3} \pi L a^3$$

$$b = |Z_+ Z_-| e^2 / 4 \pi \epsilon_0 \epsilon a k T$$

sendo a distância interiônica definida conforme a figura (21).

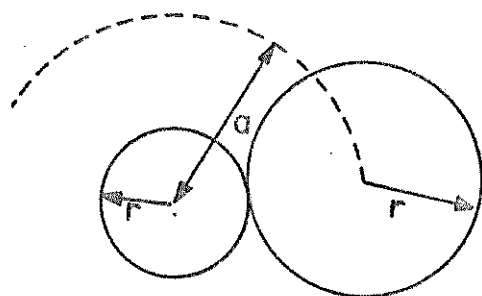


Fig. 21 - Par iônico de contato segundo Prue.

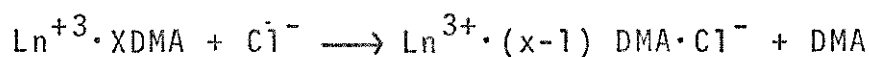
A interação entre os íons é puramente eletrostática (como se pode perceber pelo termo b), podendo ainda levar-se em conta uma contribuição covalente. Na formação do par iônico ΔH^\ominus é praticamente devido a atração eletrostática entre os íons e ΔS^\ominus leva em conta o termo \bar{v} . A participação do solvente é fundamental, conforme se pode perceber pelo termo $(d \ln \epsilon / d \ln T)$: solventes em que seu sinal é negativo e > 1 (\bar{a} gua = -1,37; DMA = -1,67⁽¹¹⁷⁾), o par iônico terá, em sua formação, $\Delta H^\ominus > 0$ e $\Delta S^\ominus > 0$. (Isto engloba as conclusões já citadas de Ahrlund).

Prue discute ainda, sob o ponto de vista molecular, as possibilidades de $\Delta H^\ominus > 0$ e $\Delta S^\ominus > 0$, e ainda as funções de partição

no caso de não se considerar o solvente como um contínuo, mas considerar as moléculas destes diretamente envolvidas com os ions. De um modo geral ΔH^\ominus vai diferir pouco no caso do meio contínuo, mas ΔS^\ominus e consequentemente ΔG^\ominus , irão ser bastante afetados.

Considerando agora nosso caso, podemos, a priori, considerar a formação de um par iônico num meio contínuo e aplicar as fórmulas de Prue, para calcular K^\ominus , ΔH^\ominus , ΔG^\ominus e ΔS^\ominus . Os resultados desses cálculos estão na tabela (24), juntamente os valores de K_1^\ominus , ΔH_1^\ominus , ΔG_1^\ominus e ΔS_1^\ominus , obtidos dos dados experimentais. Note-se então a excelente concordância dos valores de ΔH^\ominus e ΔH_1^\ominus , e a discordância dos outros termos. Na figura (22) estão locados os valores de ΔH^\ominus e ΔH_1^\ominus em função do número atômico.

Isto nos leva a concluir que a formação dos complexos em questão se dá de acordo com o processo:



ou seja, há a saída de uma molécula de DMA da esfera interna de coordenação do cátion e a entrada de um Cl^- (par iônico de contato).

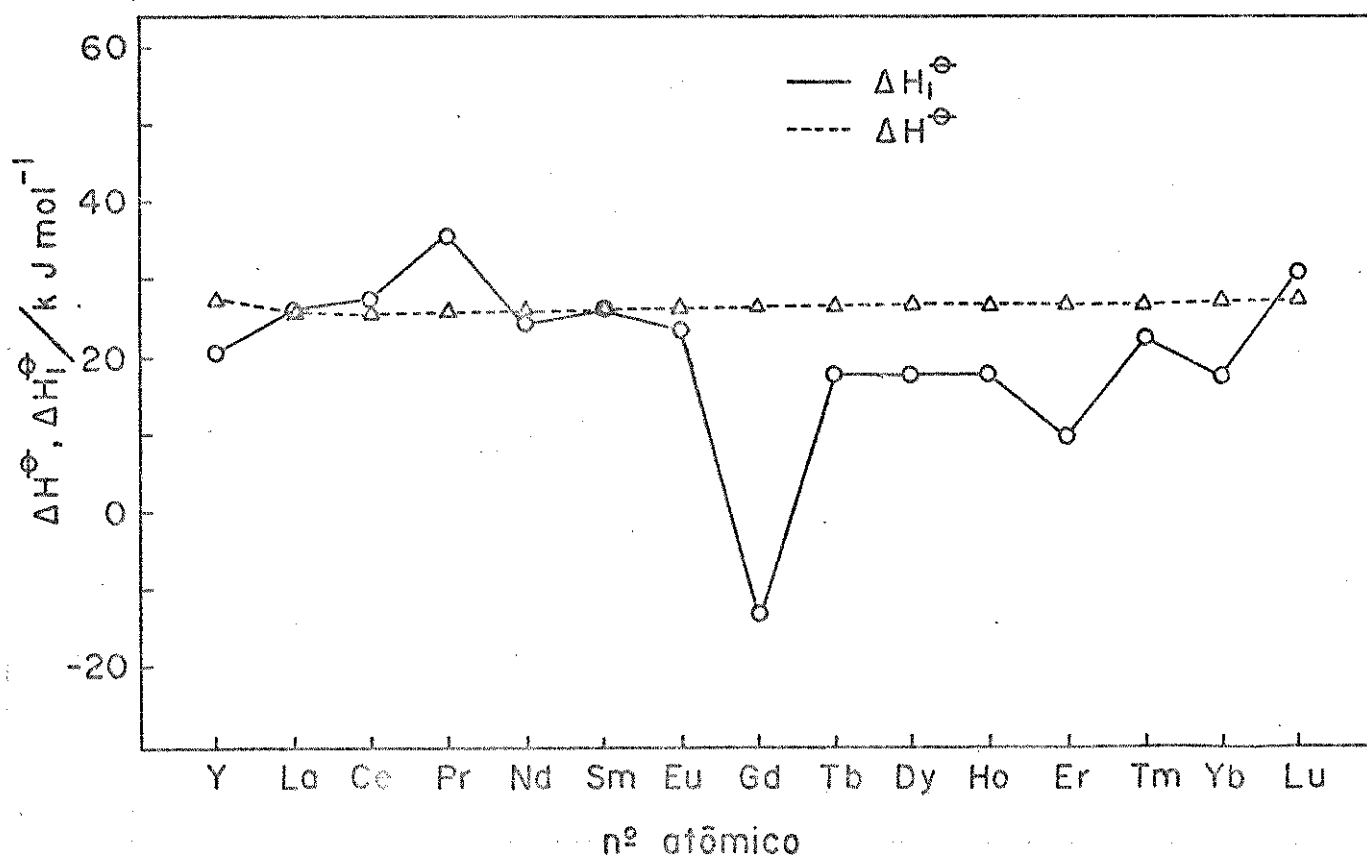


Fig. 22 - Valores de ΔH_1^\ominus e ΔH^\ominus em função do número atômico

TABELA 24

$\ln K^{\ominus}$, ΔH^{\ominus} , ΔG^{\ominus} , ΔS^{\ominus} calculados segundo Prue e $\ln K^{\ominus}$, ΔH^{\ominus} , ΔG^{\ominus} , ΔS^{\ominus} obtidos através dos dados experimentais (298K)

$\ln^{+3} r_{Ln}$	$r_{Ln^{+3}}/10^{-9}m$	$\ln K^{\ominus} \Delta H^{\ominus}/kJmol^{-1}$	$\Delta G^{\ominus}/kJmol^{-1}$	$\Delta S^{\ominus}/JK^{-1}mol^{-1}$	$\ln K^{\ominus}$	$\Delta H^{\ominus}/kJmol^{-1}$	$\Delta G^{\ominus}/kJmol^{-1}$	$\Delta S^{\ominus}/JK^{-1}mol^{-1}$		
Y	0,093	0,274	6,3	27,1	-15,8	144	7,3	20,4	-18,3	130
La	0,115	0,296	5,4	25,1	-13,3	129	7,6	26,1	-18,9	151
Ce	0,111	0,292	5,5	25,4	-13,7	132	7,8	28,2	-19,3	159
Pr	0,109	0,290	5,6	25,6	-14,0	133	7,4	35,5	-18,4	181
Nd	0,108	0,289	5,7	25,7	-14,1	134	6,4	24,1	-15,8	134
Sm	0,104	0,285	5,8	24,1	-14,5	136	6,9	25,9	-17,3	145
Eu	0,103	0,284	5,9	26,2	-15,6	137	6,8	23,4	-16,6	134
Gd	0,102	0,283	5,9	26,2	-14,7	138	5,1	-13,2	-12,7	-1,67
Tb	0,100	0,281	6,0	26,4	-14,9	139	7,1	17,7	-17,7	119
Dy	0,099	0,280	6,1	26,5	-15,1	140	6,5	17,4	-16,1	112
Ho	0,097	0,278	6,2	26,7	-15,3	141	7,5	17,8	-18,7	122
Er	0,096	0,277	6,2	26,8	-15,4	142	7,6	9,9	-18,9	96,5
Tm	0,095	0,276	6,3	26,9	-15,5	143	7,9	22,1	-19,7	140
Yb	0,094	0,275	6,3	27,0	-15,6	143	7,7	17,4	-19,1	122
Lu	0,093	0,274	6,4	27,1	-15,8	144	7,9	30,7	-19,8	169

7.3. Transições hipersensitivas

O uso de espectroscopia de absorção no visível, de ions lantanídeos(III) em solução, fornece dados interessantes sobre as características da interação lantanídeo-ligante. Sabe-se que certas bandas chamadas "transições hipersensitivas"^(118,119) são particularmente sensíveis à vizinhança do ion lantanídeo; muito embora as transições eletrônicas que se dão nos orbitais 4f são bem pouco sensíveis à presença do ligante, uma vez que estes orbitais estão blindados pela presença do octeto mais externo.

Choppin e colaboradores⁽¹⁶⁾, observaram que o deslocamento da banda hipersensitiva de Nd^{+3} quando sofre a influência do ligante em solução aquosa poderia dar uma indicação a respeito da maneira com que os ions se interagem (esfera interna ou esfera externa).

Forsberg⁽¹²⁰⁾, estudando a interação de perclorato de lantanídeo com etilenodiamina em acetonitrila e tomando como exemplo o ion Nd^{+3} , o qual apresenta uma banda hipersensitiva em aproximadamente 580nm, constatou o deslocamento desta banda para regiões de maior comprimento de onda. Muito embora não é possível dizer qual das transições sofreu mais influência devido a adições variáveis do ligante, o resultado final fornece indicação da presença de complexo de esfera interna.

Da mesma maneira, no estudo da interação de perclorato de lantanídeo com cloreto em N,N'-Dimetilacetamida(DMA), Airoldi⁽¹²¹⁾ constatou que, por exemplo, a banda "hipersensitiva" do Nd^{+3} sofre o mesmo deslocamento relatado anteriormente, o que leva a concluir a interação direta $Nd^{+3} - Cl^{-}$, como sendo tipicamente de esfera interna.

Recentemente, esse mesmo comportamento foi observado no estudo qualitativo da interação do ion azoteto com os ions lanta

nídeos(III) (Pr, Nd, Ho e Er) feita por Vicentini e Araujo⁽⁷¹⁾. Em todos os casos, para concentração alta do ligante, o espectro não mudou, indicando assim que as espécies estudadas como o NdCl^{2+} são estáveis em solução.

As evidências acima apontadas, nos permite então concluir que as espécies estudadas são de esfera interna.

7.4. A "quebra do gadolínio"

Existe na literatura muitos exemplos da descontinuidade de propriedades ao longo da série lantanídica. Moeller⁽¹²⁴⁾ referindo-se a este comportamento escreve: "The so-called "gadolinium break" has been interpreted as corresponding to either the stability of the half filled($4f^7$) arrangement at the Gd^{+3} ion that allows for a change in coordination number of the cation. There is experimental evidence indicating that the latter interpretation is the more reasonable one".

Provavelmente o efeito observado deve ser devido às duas causas, as quais se somam, podendo inclusive ora predominar uma, ora outra. A anomalia pode ser inclusive drástica⁽¹²⁵⁾.

Nugent, Burnett e Morss^(126, 127, 123) definiu para lantanídeos e actinídeos uma função $P(M)$ como a diferença entre a energia mais baixa na configuração f^n do ion M^{+3} (aq) e a energia mais baixa da configuração $f^n s^2 d$ para átomos gasosos. Assim, a função se torna $P(M) = -\Delta H_f^\ominus (M^{+3}, \text{aq}) + \Delta H^\ominus(\text{sublimação}, M)$ se a configuração de energia mais baixa de $M(g)$ é $f^n s^2 d$, ou $P(M) = \Delta H_f^\ominus (M^{+3}, \text{aq}) + \Delta H^\ominus(\text{sublimação } M) + \Delta E(M)$ se a configuração de energia mais baixa de $M(g)$ não é $f^n s^2 d$, sendo que $\Delta E(M)$ é a diferença entre os níveis mais baixos da configuração fundamental do $M(g)$ e o da configuração excitada $f^n s^2 d$ de $M^*(g)$.

Este parâmetro justamente engloba propriedades dependentes do potencial de ionização e da coordenação. Como ilustração na figura (23) estão os potenciais de ionização da série lanthanídica⁽¹²²⁾ e na figura(24) a variação de P(M) para lantanídeos e actinídeos, conforme a referência (127).

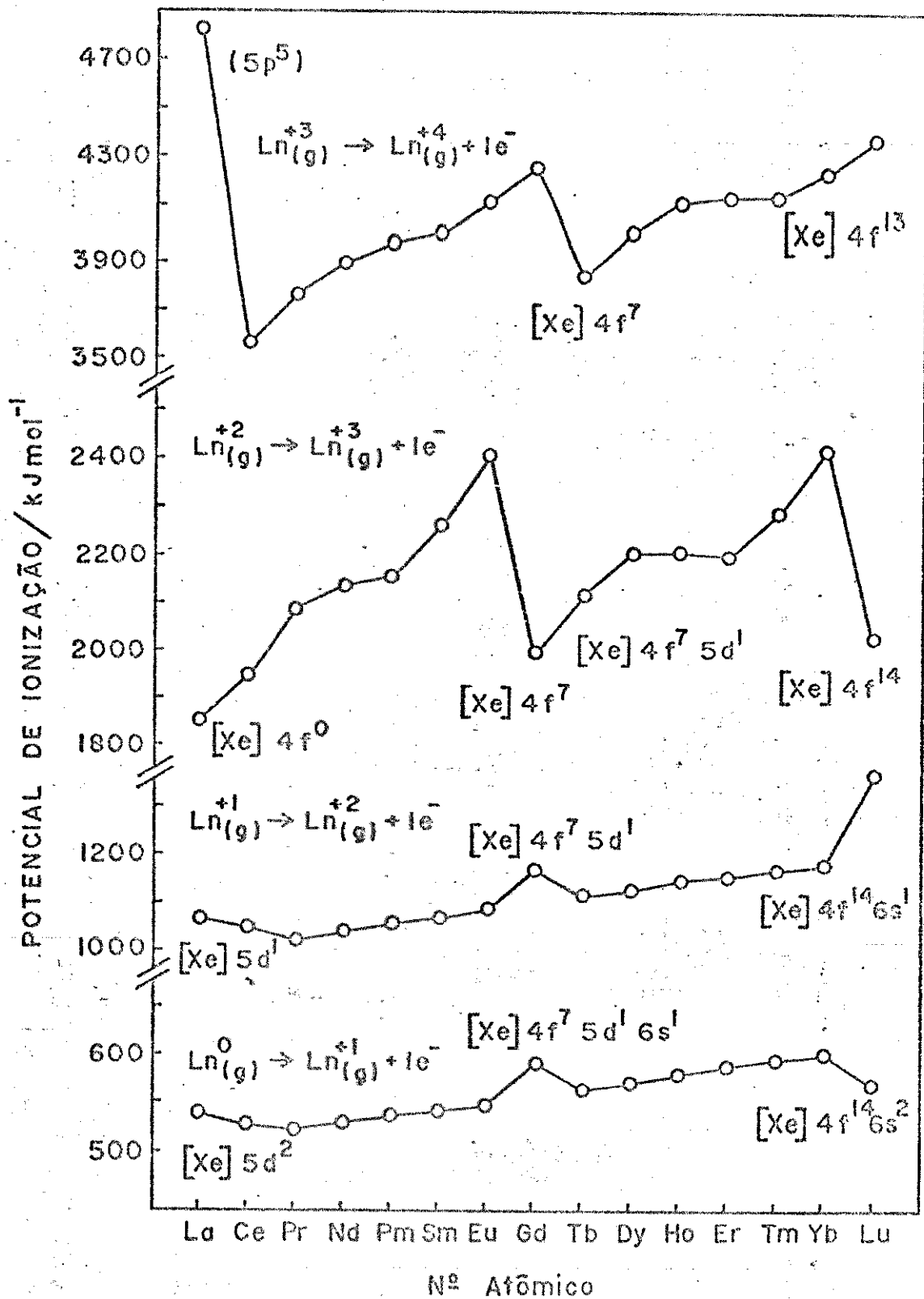


Fig. 23 - Potencial de ionização (I_1, I_2, I_3 e I_4) da série lanthanídica em função do número atômico.

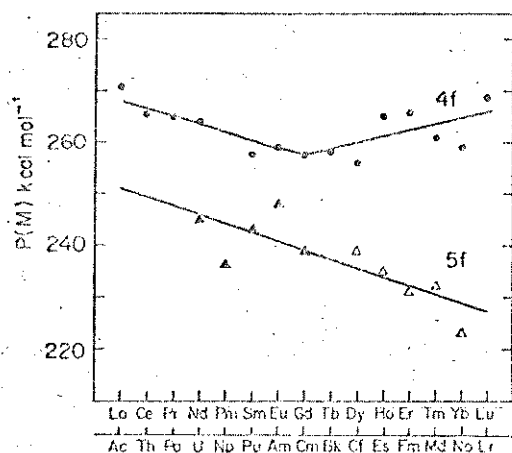


Fig. 3. Plot of $P(M)$ against atomic number Z for the lanthanide and actinide series. \odot , 4f experimental data; Δ , 5f experimental data; Δ , 5f, this work.

Fig. 24 - Figura 3 da referência (127).

Nas espécies estudadas, observamos este efeito, que cremos ser devido a esses dois fatores mencionados. O processo de aproximação de uma carga negativa (anion) ao cátion lembra o processo contrário à ionização e por outro lado, a variação do número de coordenação da espécie em solução de DMA pode acontecer no gadolínio, se bem que tal não ocorre no aduto sólido⁽⁷⁴⁾. Note-se também que não observamos a "quebra" nos "calores de diluição" (item 6.3.).

No caso do gadolínio, temos num complexo de esfera interna ou externa? Os valores de ΔH_1 e ΔH_2 são negativos. Parece-nos haver duas possibilidades: ou o complexo de gadolínio seria de esfera externa, contrariamente a todos os outros ions da série, ou o complexo apresentaria uma ligação com certo caracter de covalência o que resultaria um valor exotérmico de ΔH , de acordo com as regras de Ahrland e o modelo de Prue. A primeira, acreditamos ser a menos provável em vista dos outros argumentos em favor da esfera interna. No entanto nada mais temos a favor da segunda hipótese.

7.5. Conclusões Finais

Podemos então para finalizar, resumir os resultados e as conclusões advindas da discussão desses resultados:

- 1) Os ions Ln^{+3} formam em solução de DMA, espécies LnX^{2+} e LnX_2^+ ($\text{X}^- = \text{Cl}, \text{Br}$ e NO_3) caracterizadas por uma constante de formação pequena e entalpia de formação (a partir dos ions) endotérmica.
- 2) As espécies acima citadas são complexos de esfera interna (par iônico de contato).
- 3) Foi observada uma anomalia no gadolínio (ΔH_1 e $\Delta H_2 < 0$), para a qual não há uma explicação fundamentada.

IV-APÊNDICE

8.1. Tabelas e gráficos das titulações calorimétricas

TABELA 25

Valores de V, Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Y^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,44	1,08	1,08
91,22	2,03	3,11
92,31	2,73	5,84
93,42	2,84	8,68
94,42	2,56	11,24
95,50	2,75	13,99
96,52	2,62	16,61
97,62	2,77	19,38
98,63	2,58	21,96
99,51	2,26	24,22
100,09	1,48	25,70

TABELA 26

Valores de V, Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Y^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ com DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,13	3,66	3,66
92,10	3,43	7,09
93,18	3,81	10,90
94,11	3,26	14,16
95,18	3,78	17,94
96,22	3,62	21,56
97,29	3,80	25,36
98,34	3,68	29,04
99,23	3,12	32,16
100,01	2,73	34,89

TABELA 27

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
 $\gamma^{+3} 5,0 \times 10^{-2} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,01	- 0,24	- 0,24
92,03	- 0,25	- 0,49
93,00	- 0,21	- 0,70
94,01	- 0,17	- 0,87
95,12	- 0,20	- 1,07
96,25	- 0,19	- 1,26
97,26	- 0,26	- 1,52
98,26	- 0,20	- 1,72
99,35	- 0,16	- 1,88
100,07	- 0,20	- 2,08

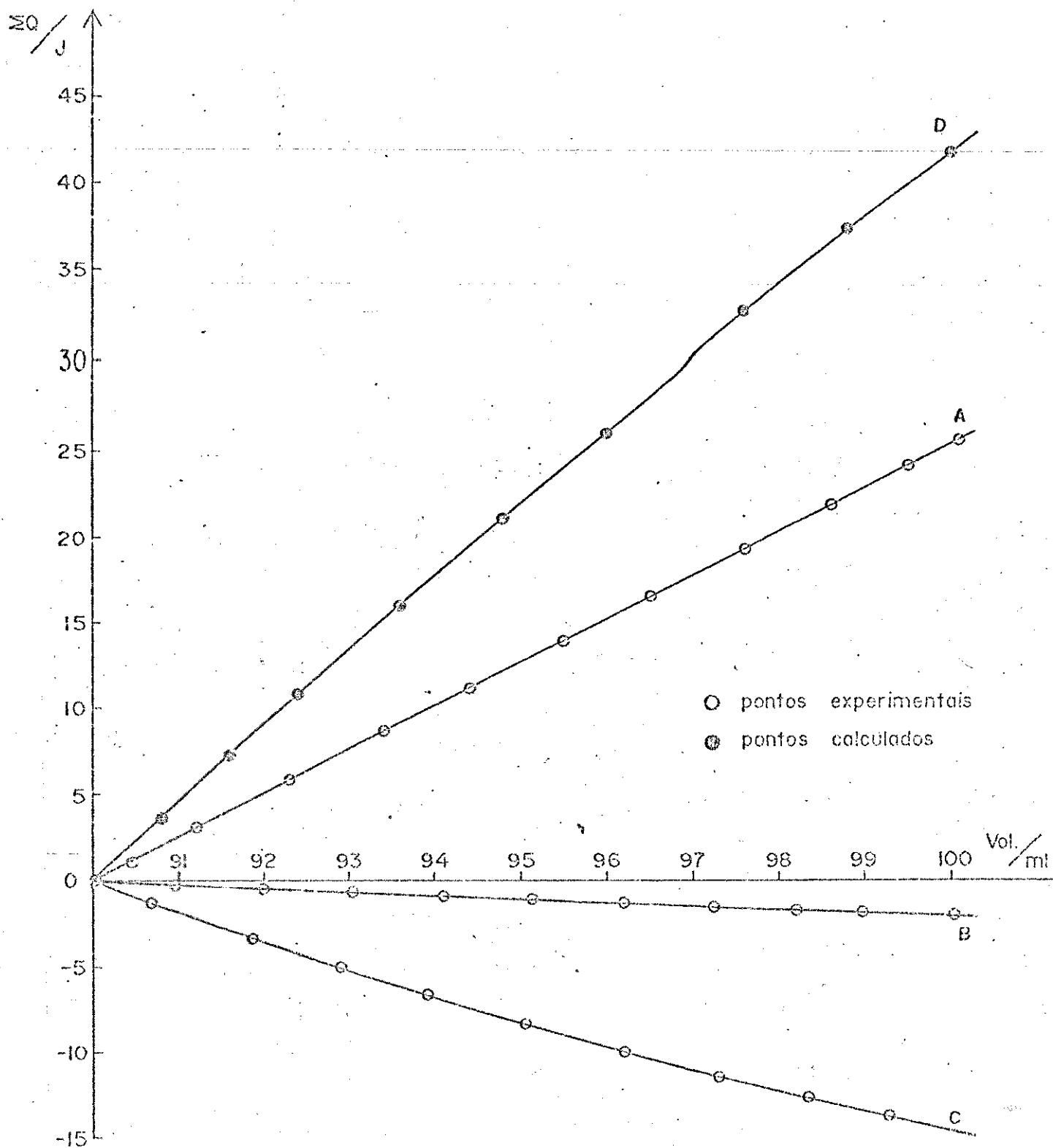


Fig. 25 - Titulação calorimétrica de $Y^{+3} 5,0 \times 10^{-2} M$ com $Cl^{-} 2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA.

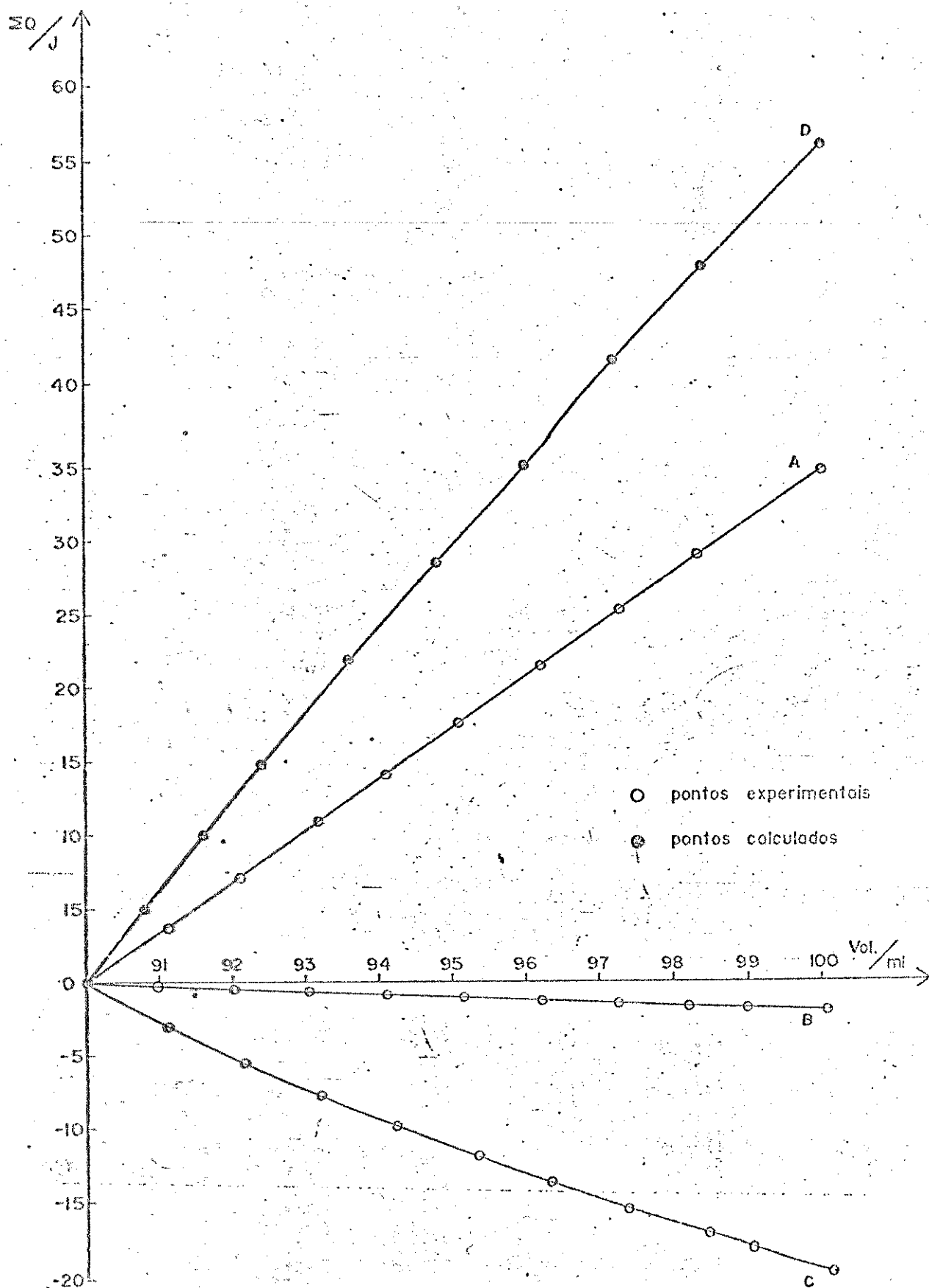


Fig. 26 - Titulação calorimétrica de Y^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

TABELA 28

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de La^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,17	0,64	0,64
90,53	1,45	2,09
91,01	2,01	4,10
91,46	1,89	5,99
92,04	2,36	8,35
92,58	2,18	10,53
92,97	1,59	12,12
93,49	2,12	14,24
93,99	2,03	16,27
94,53	2,13	18,40
95,09	2,19	20,59
95,61	2,08	22,67
96,17	2,17	24,84
96,68	1,96	26,80
97,17	1,87	28,67
97,76	2,27	30,94
98,25	1,78	32,72
98,97	2,69	35,41
99,62	2,44	37,85
100,05	1,57	39,42

TABELA 29

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Gd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,38	0,38	0,38
90,92	0,53	0,91
91,42	0,49	1,40
92,12	0,65	2,05
92,78	0,62	2,67
93,69	0,92	3,59
94,77	1,07	4,66
95,73	0,96	5,62
96,80	1,27	6,89
97,87	1,07	7,96
99,01	1,27	9,23
100,10	1,28	10,51

TABELA 30

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Tm^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,50	1,61	1,61
91,28	2,47	4,08
92,31	3,35	7,43
93,35	3,35	10,78
94,47	3,66	14,44
95,55	3,51	17,95
96,54	3,27	21,22
97,56	3,35	24,57
98,52	3,21	27,78
99,55	3,42	31,20
100,04	1,64	32,84

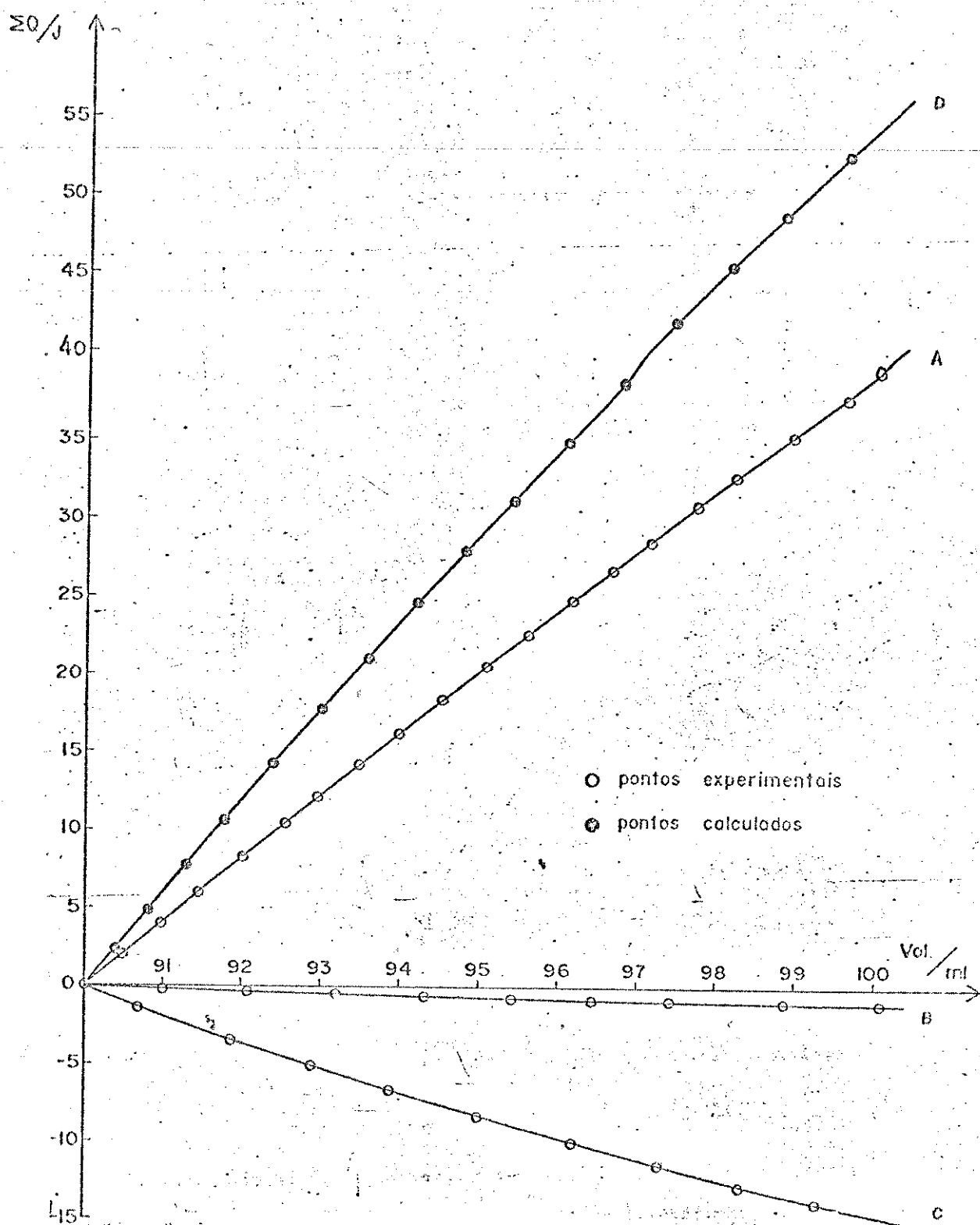


Fig. 27 - Titulação calorimétrica de La^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

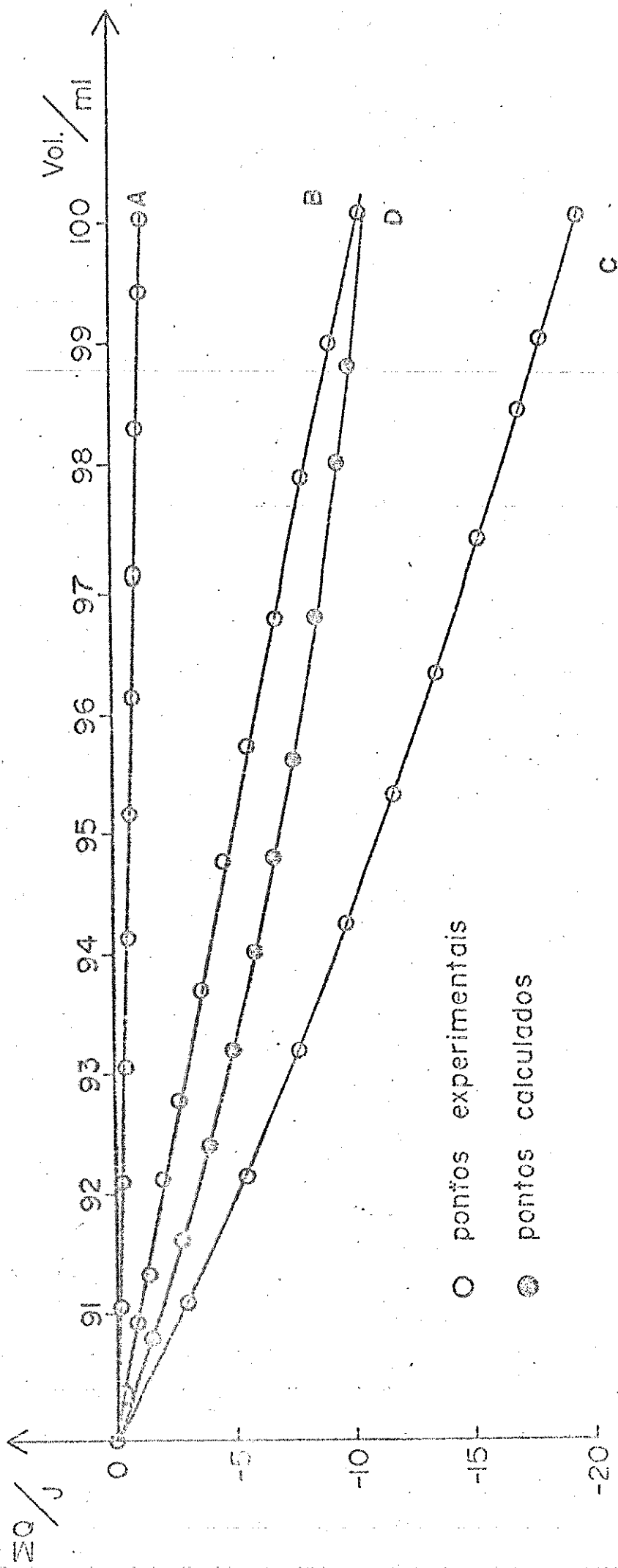


Fig. 28 - Titulação calorimétrica de Gd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

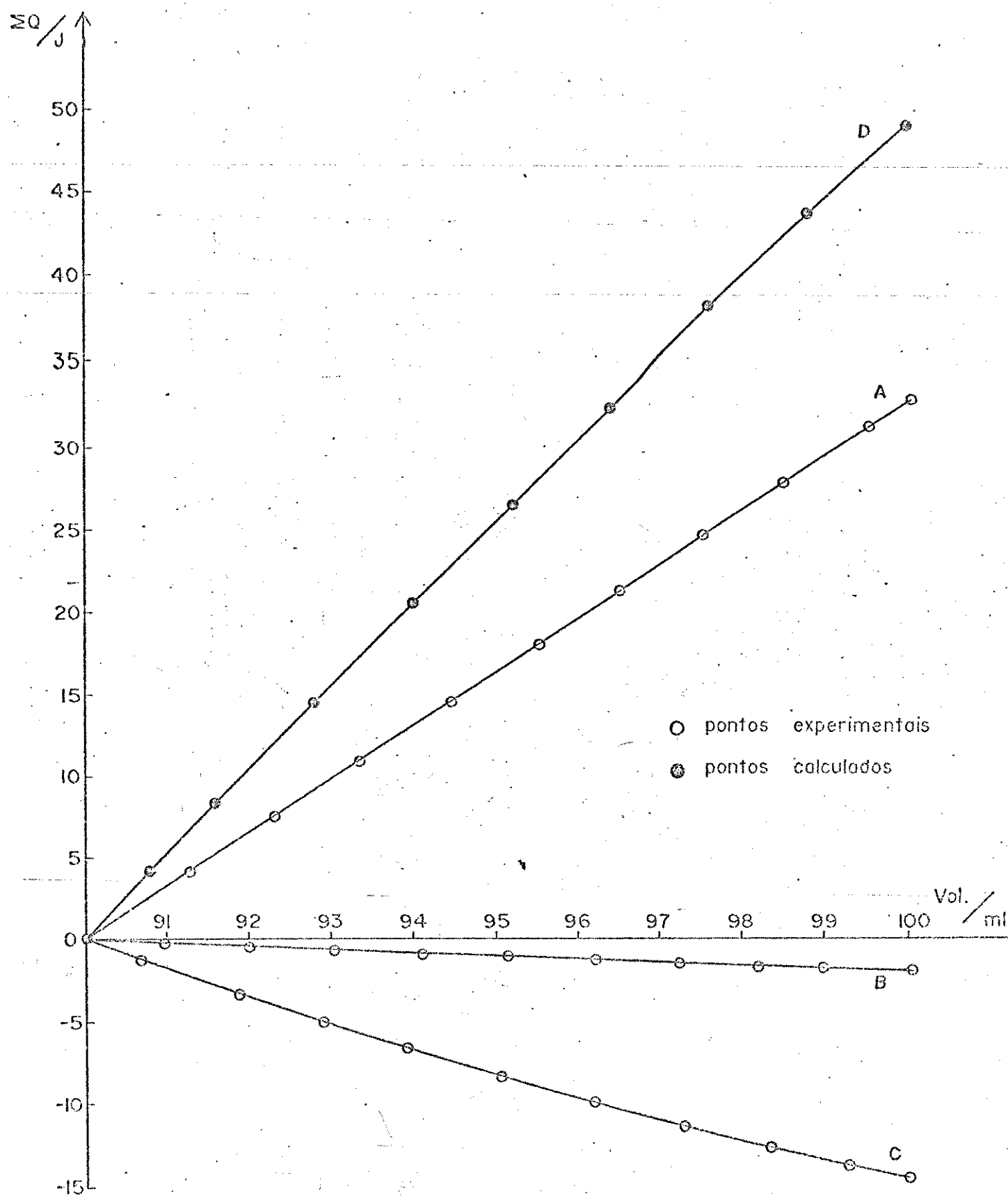


Fig. 29 - Titulação calorimétrica de Tm^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

TABELA 31

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de La^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Br^- $2,52 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$
90,00	0	0
90,25	1,33	1,33
90,68	2,45	3,78
91,22	3,00	6,78
91,88	3,73	10,51
92,38	2,86	13,37
92,99	3,46	16,83
93,59	3,32	20,15
94,15	3,07	23,22
94,83	3,74	26,96
95,88	5,52	32,48
96,58	3,68	36,16
97,17	3,08	39,24
97,93	3,85	43,09
98,66	3,68	46,77
99,47	4,03	50,80
100,01	2,59	53,39

TABELA 32

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de La^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Br^- $3,6 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$
90,00	0	0
90,21	1,55	1,55
90,55	2,75	4,30
90,93	3,05	7,35
91,19	2,07	9,42
91,54	2,69	12,11
91,95	3,24	15,35
92,38	3,40	18,75
92,77	3,08	21,83
93,29	3,72	25,55
93,59	2,01	27,56
94,08	3,48	31,04
94,52	3,22	34,26
94,83	2,25	36,51
95,28	3,31	39,82
95,68	2,86	42,68
96,08	2,78	45,46
96,54	3,25	48,71
96,91	2,54	51,25
96,96	0,36	51,61
97,29	2,18	53,79
97,68	2,60	56,39
98,10	2,67	59,06
98,54	2,83	61,89
99,04	3,25	65,14
99,45	2,56	67,70
100,05	3,52	71,22

TABELA 33

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de $Br^- 2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,14	- 1,73	- 1,73
92,19	- 1,52	- 3,25
93,27	- 1,43	- 4,68
94,26	- 1,23	- 5,91
95,37	- 1,29	- 7,20
96,44	- 1,18	- 8,38
97,51	- 1,12	- 9,50
98,54	- 1,00	- 10,50
99,56	- 0,93	- 11,43
100,60	- 0,92	- 12,35

TABELA 34

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de $Br^- 3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,97	- 2,32	- 2,32
91,99	- 2,14	- 4,46
93,02	- 1,91	- 6,37
94,00	- 1,63	- 8,00
95,03	- 1,61	- 9,61
96,02	- 1,43	- 11,04
97,06	- 1,40	- 12,44
98,15	- 1,40	- 13,84
99,21	- 1,23	- 15,07
100,00	- 0,88	- 15,95

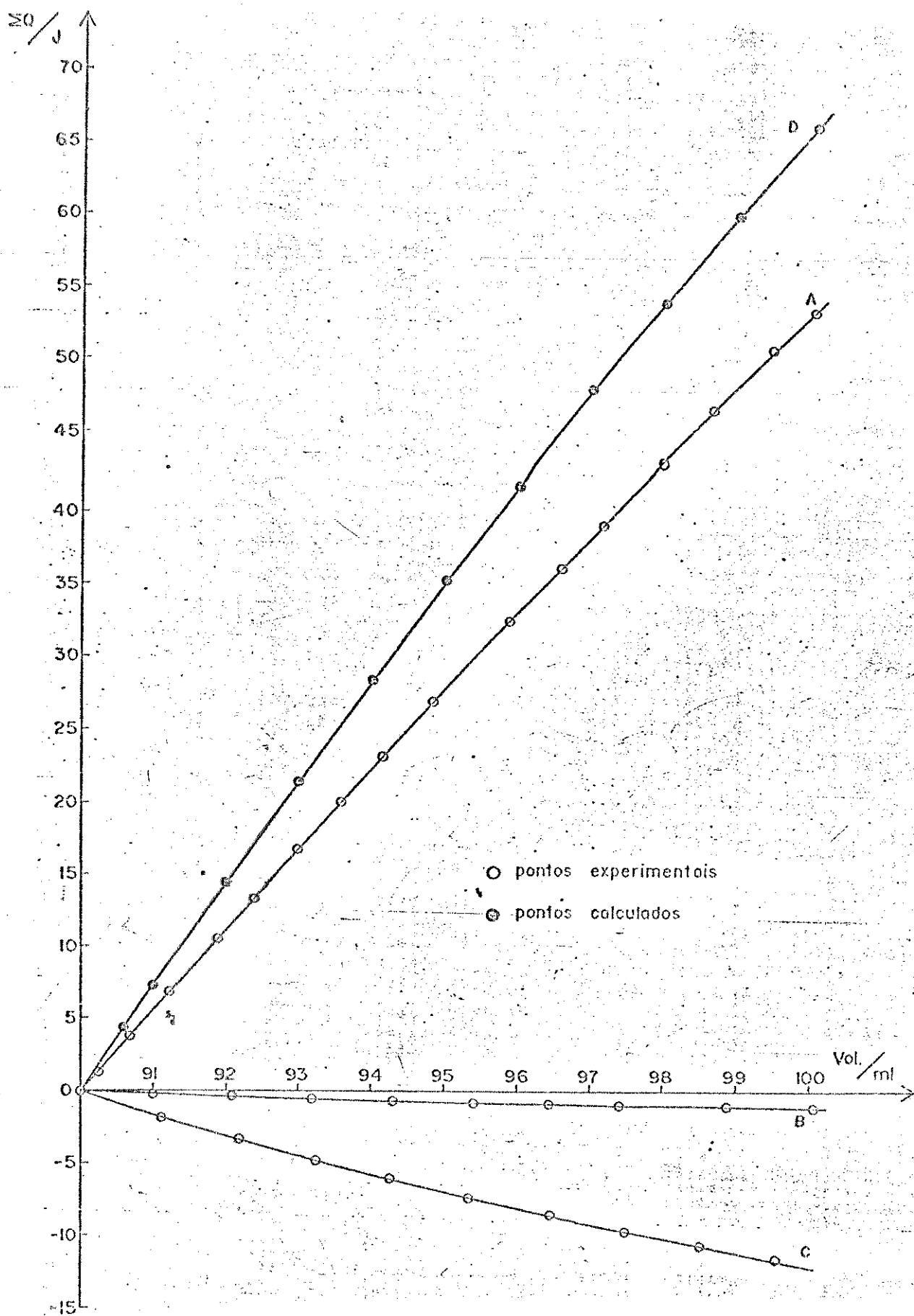


Fig. 30 - Titulação calorimétrica de La^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Br^- $2,52 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

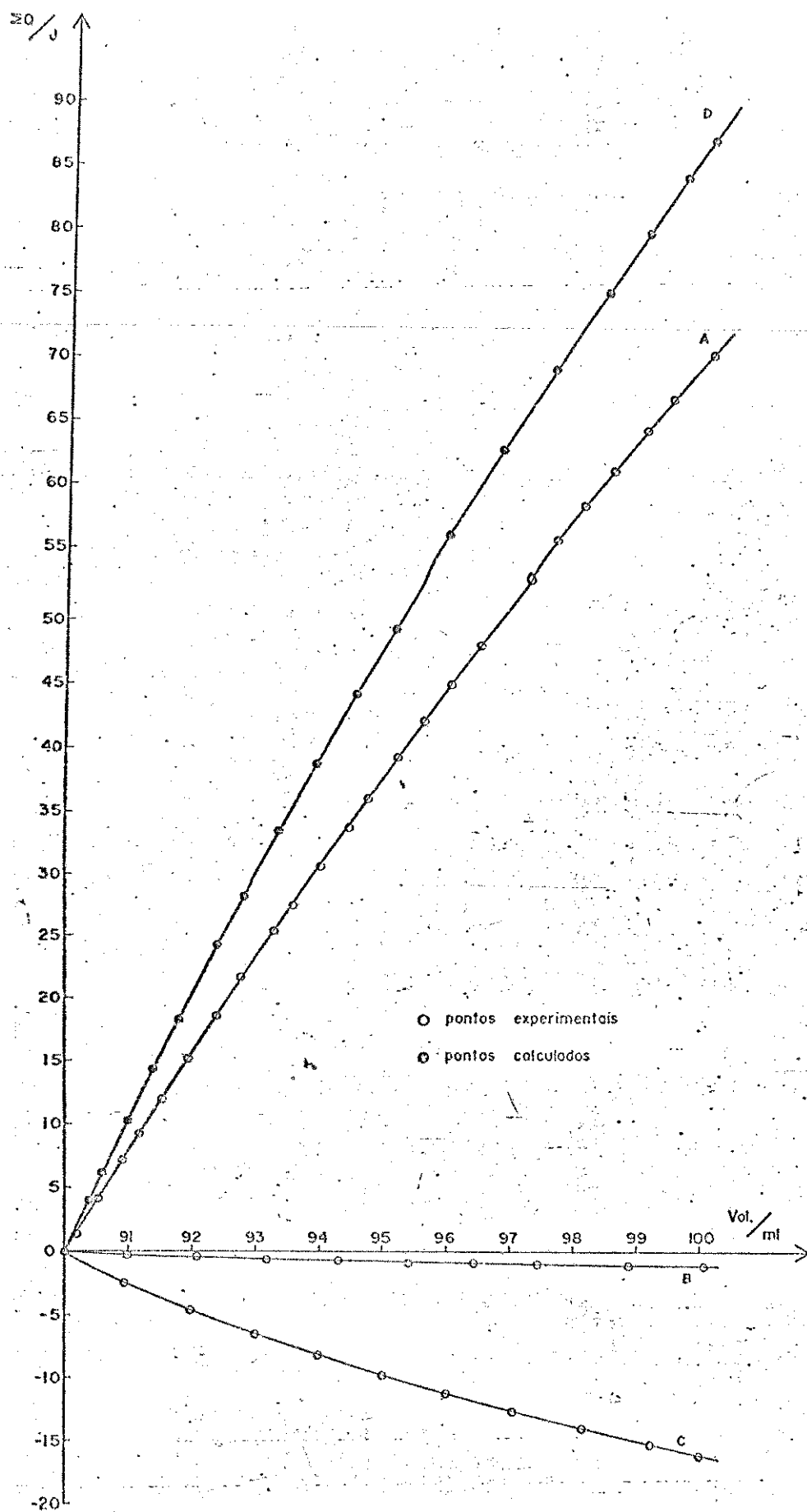


Fig. 31 - Titulação calorimétrica de $La^{+3} 5,0 \times 10^{-2} M$ com $Br^{-} 3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para titulação
de La^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com NO_3^- $2,52 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$
90,00	0	0
90,37	1,57	1,57
90,80	1,97	3,54
91,90	4,81	8,35
92,91	4,30	12,65
93,94	4,15	16,80
94,95	3,92	20,72
96,03	4,01	24,73
96,99	3,46	28,19
97,99	3,34	31,53
99,05	3,56	35,09
100,03	3,07	38,16

TABELA 36

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação
de La^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com NO_3^- $3,6 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$
90,00	0	0
90,32	1,81	1,81
90,72	2,58	4,39
91,05	2,04	6,43
91,42	2,29	8,72
91,78	2,16	10,88
92,13	2,08	12,96
92,57	2,53	15,49
92,98	2,31	17,80
93,37	2,10	19,90
93,73	1,99	21,89
94,26	2,77	24,66
94,74	2,41	27,07
95,25	2,48	29,55
95,67	1,99	31,54
96,16	2,29	33,83
96,62	2,06	35,89
97,23	2,60	38,49
97,64	1,70	40,19
98,08	1,77	41,96
98,45	1,44	43,40
99,23	2,96	46,36
100,00	2,73	49,09

TABELA 37

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de NO_3^- $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,00	- 0,91	- 0,91
92,00	- 0,72	- 1,63
93,00	- 0,63	- 2,26
94,00	- 0,55	- 2,81
95,00	- 0,51	- 3,32
96,00	- 0,51	- 3,83
97,00	- 0,48	- 4,31
98,00	- 0,43	- 4,74
99,00	- 0,40	- 5,14
100,00	- 0,40	- 5,54

TABELA 38

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de NO_3^- $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,03	- 1,18	- 1,18
92,08	- 0,87	- 2,05
93,19	- 0,74	- 2,79
94,18	- 0,62	- 3,41
95,27	- 0,59	- 4,00
96,34	- 0,57	- 4,57
97,41	- 0,50	- 5,07
98,39	- 0,47	- 5,54
99,41	- 0,43	- 5,97
100,01	- 0,23	- 6,20

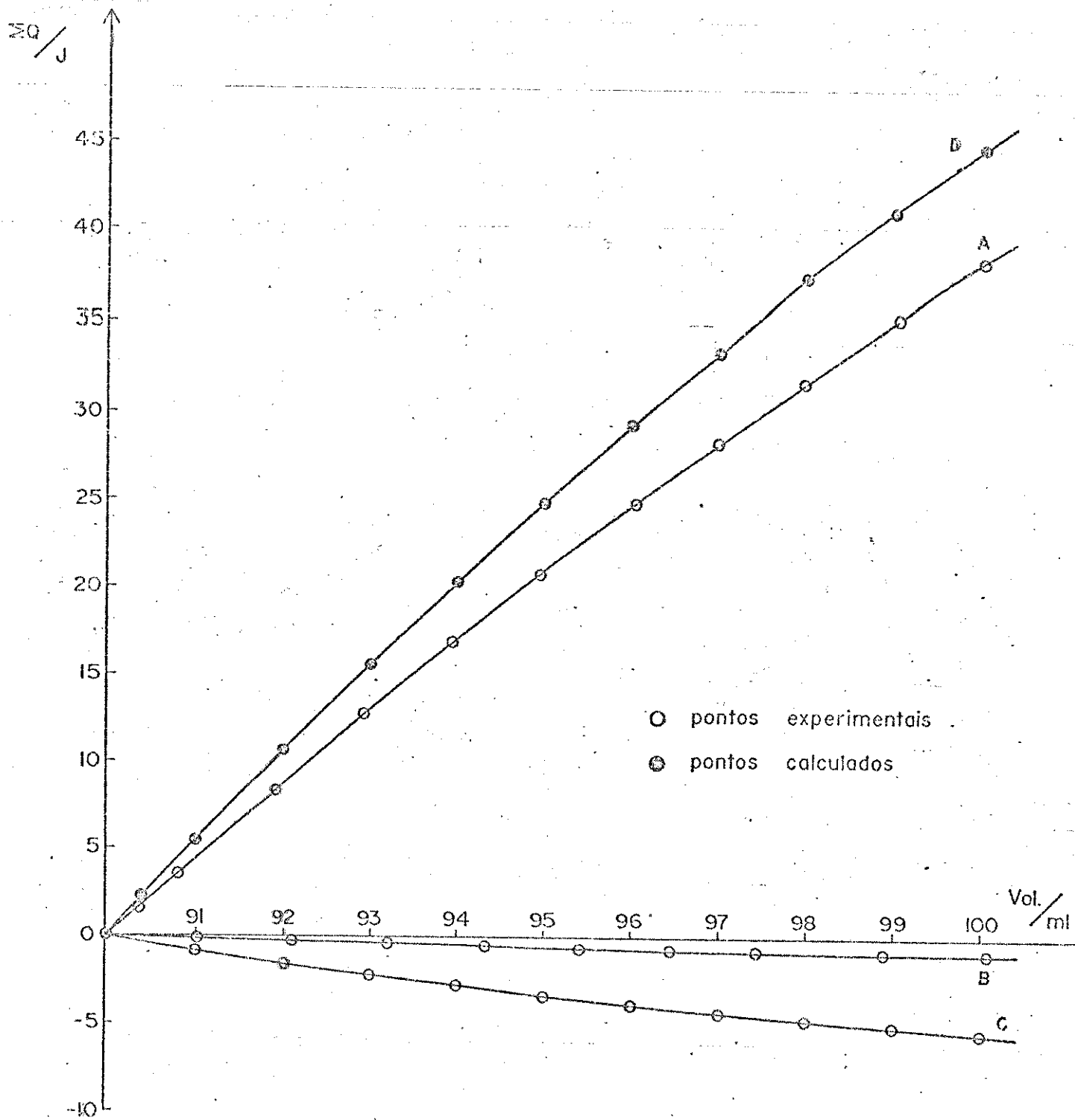


Fig. 32 - Titulação calorimétrica de La^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com NO_3^- $2,52 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

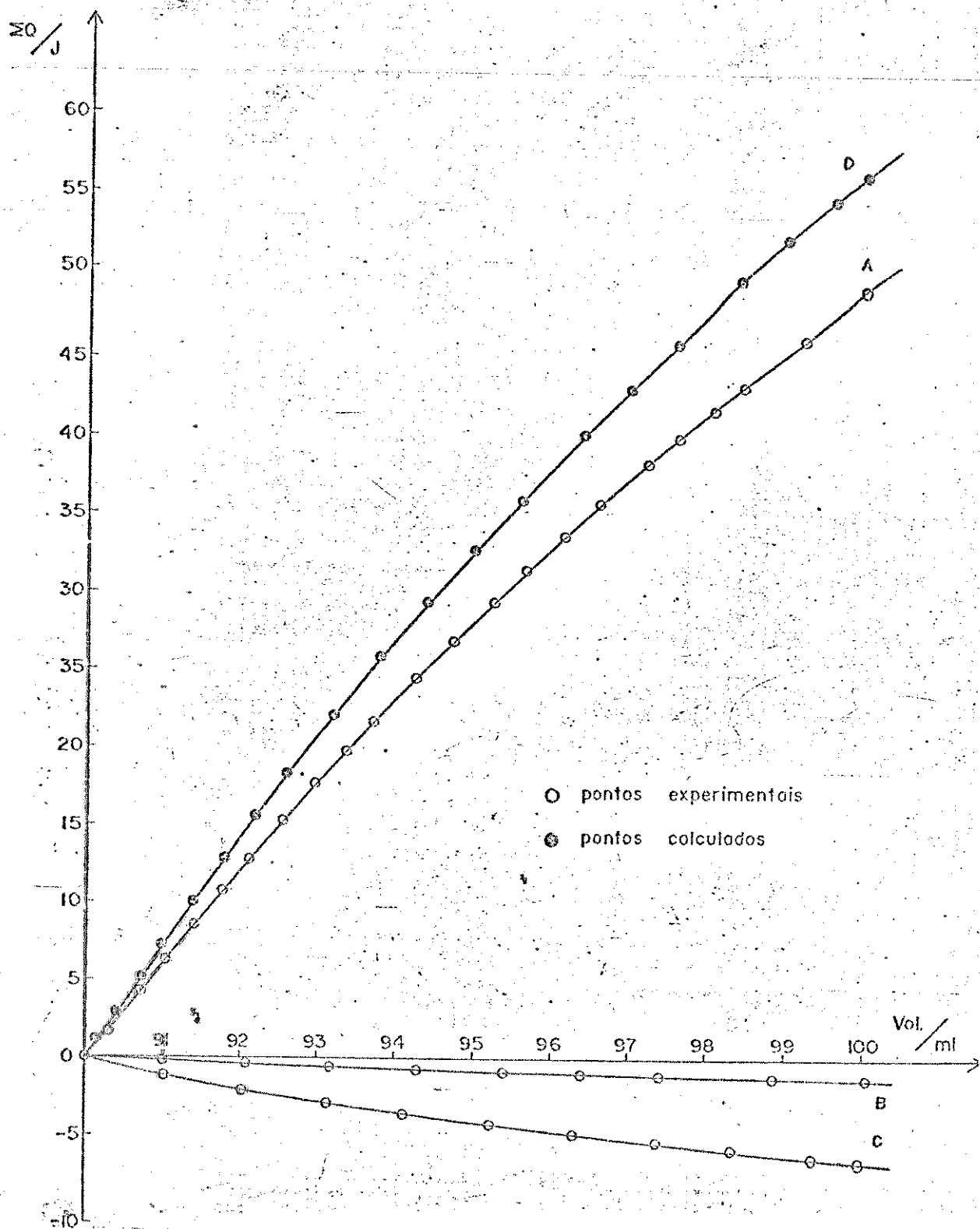


Fig. 33 - Titulação calorimétrica de La^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com NO_3^- $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA.

TABELA 39

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Ce^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,37	1,67	1,67
90,44	0,22	1,89
90,71	1,24	3,13
91,08	1,71	4,84
91,48	1,89	6,73
91,84	1,71	8,44
92,18	1,57	10,01
92,58	1,87	11,88
93,06	2,20	14,08
93,26	0,90	14,98
93,62	1,64	16,62
94,08	2,14	18,76
94,39	1,39	20,15
94,79	1,78	21,93
95,28	2,18	24,11
95,75	2,11	26,22
96,17	1,84	28,06
96,63	1,95	30,01
97,08	1,93	31,94
97,77	2,91	34,85
98,19	1,74	36,59
98,68	2,01	38,60
99,29	2,45	41,05
99,53	0,94	41,99

Os valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição do Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ e $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA, estão nas tabelas (6) e (3) item (4.3).

TABELA 40

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Ce^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,82	5,34	5,34
91,18	2,36	7,70
91,58	2,52	10,22
92,09	3,27	13,49
92,57	2,99	16,48
93,19	3,72	20,20
93,77	3,51	23,71
94,34	3,32	27,03
94,99	3,66	30,69
95,74	4,06	34,75
96,35	3,24	37,99
97,02	3,28	41,27
98,04	4,83	46,10
99,15	4,89	50,99
100,01	3,34	54,33

TABELA 41

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição de Ce^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,07	- 0,17	- 0,17
92,24	- 0,17	- 0,34
93,32	- 0,16	- 0,50
94,46	- 0,15	- 0,65
95,65	- 0,13	- 0,78
96,68	- 0,10	- 0,88
97,89	- 0,13	- 1,01
99,13	- 0,11	- 1,12
100,10	- 0,08	- 1,20

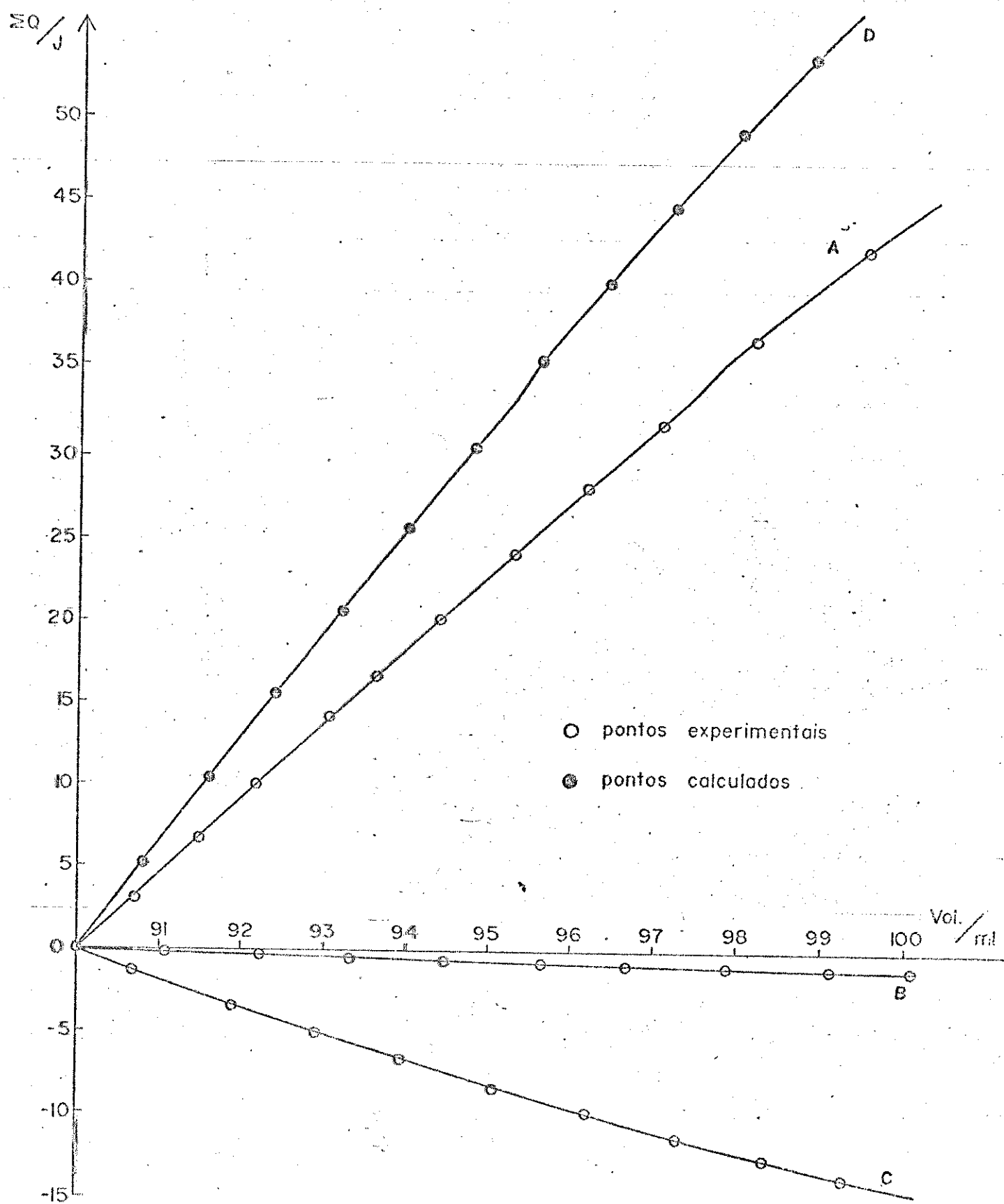


Fig. 34 - Titulação calorimétrica de Ce^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Cl^- $2,52 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

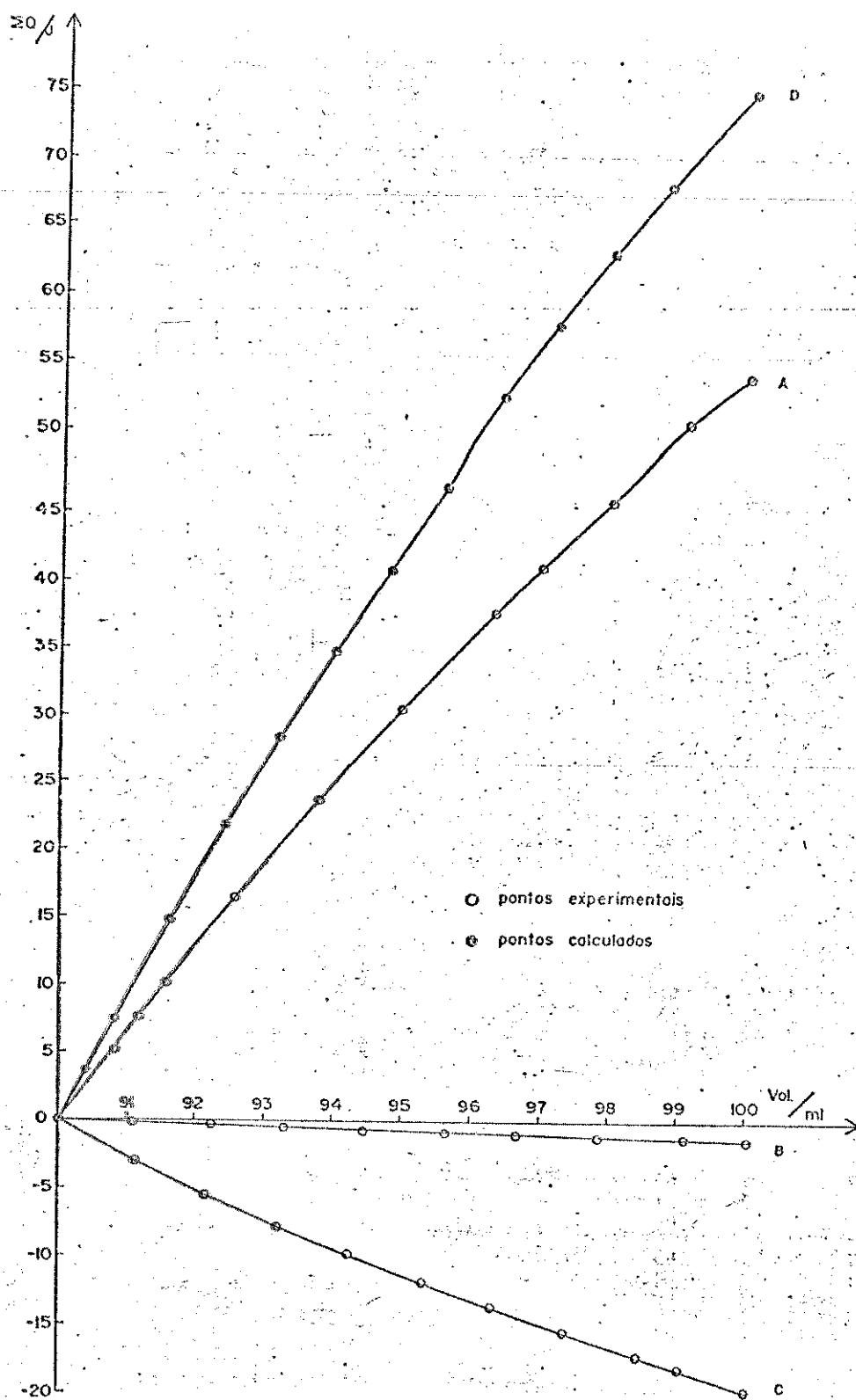


Fig. 35 - Titulação calorimétrica de Ce^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Cl^- $3,6 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

TABELA 42

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Pr^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-2} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,26	1,33	1,33
90,86	3,68	5,01
91,81	5,87	10,88
92,66	5,09	15,97
93,58	5,46	21,43
94,44	4,98	26,41
95,27	4,63	31,04
96,26	5,44	36,48
97,23	5,05	41,53
98,25	5,18	46,71
99,37	5,43	52,14
100,04	3,21	55,35

TABELA 43

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Pr^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,78	6,59	6,59
91,59	6,78	13,37
92,63	8,51	21,88
93,77	8,81	30,69
94,74	7,21	37,90
96,01	8,81	46,71
97,08	7,00	53,71
98,01	5,65	59,36
99,01	5,78	65,14
100,02	5,39	70,53

TABELA 44

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de Pr^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,00	- 0,19	- 0,19
92,00	- 0,17	- 0,36
93,03	- 0,15	- 0,51
94,04	- 0,14	- 0,65
95,12	- 0,12	- 0,77
96,19	- 0,11	- 0,88
97,19	- 0,11	- 0,99
98,24	- 0,17	- 1,16
99,25	- 0,15	- 1,31
100,01	- 0,09	- 1,40

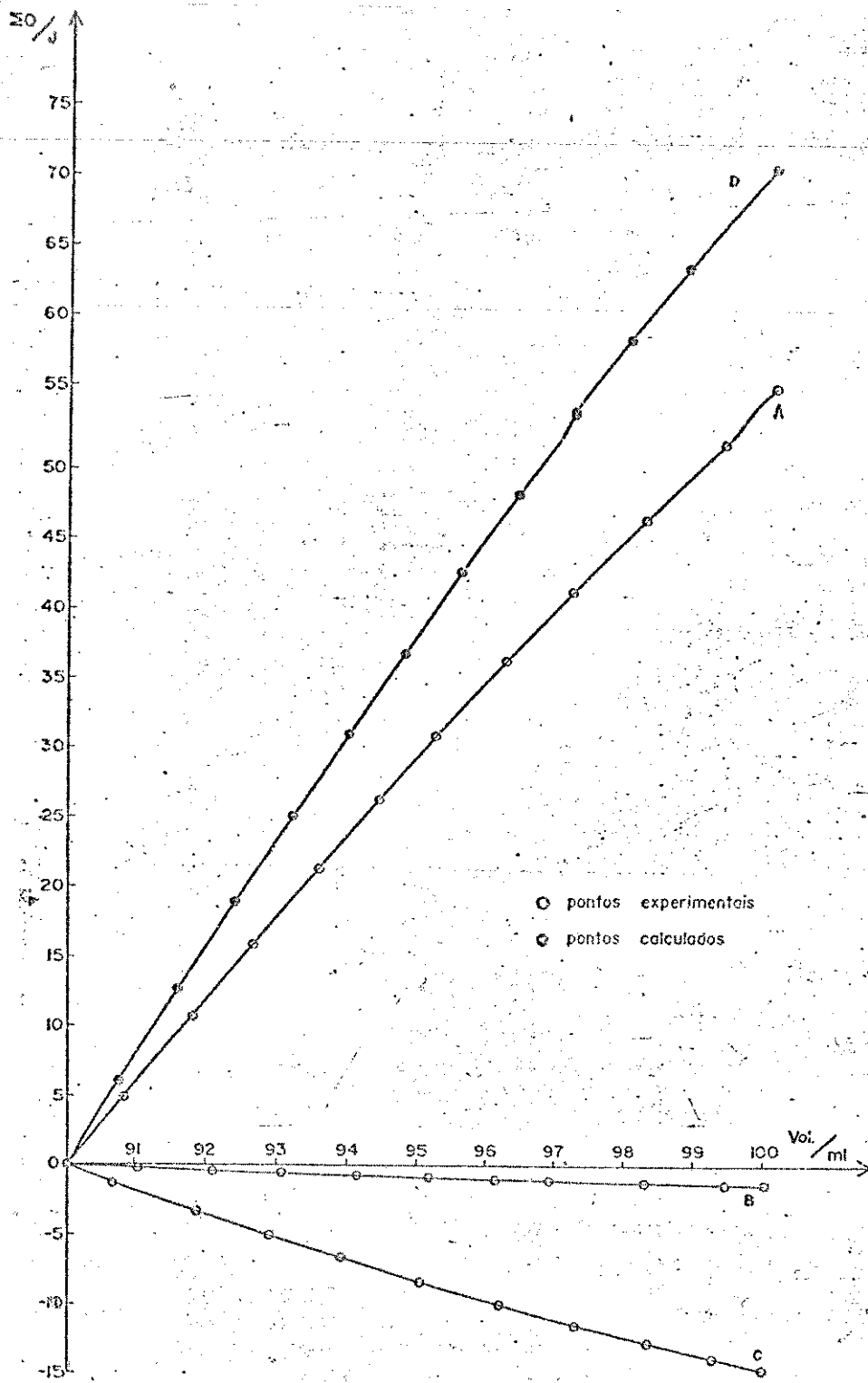


Fig. 36 - Titulação calorimétrica de Pr^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} \text{ M}$ em DMA

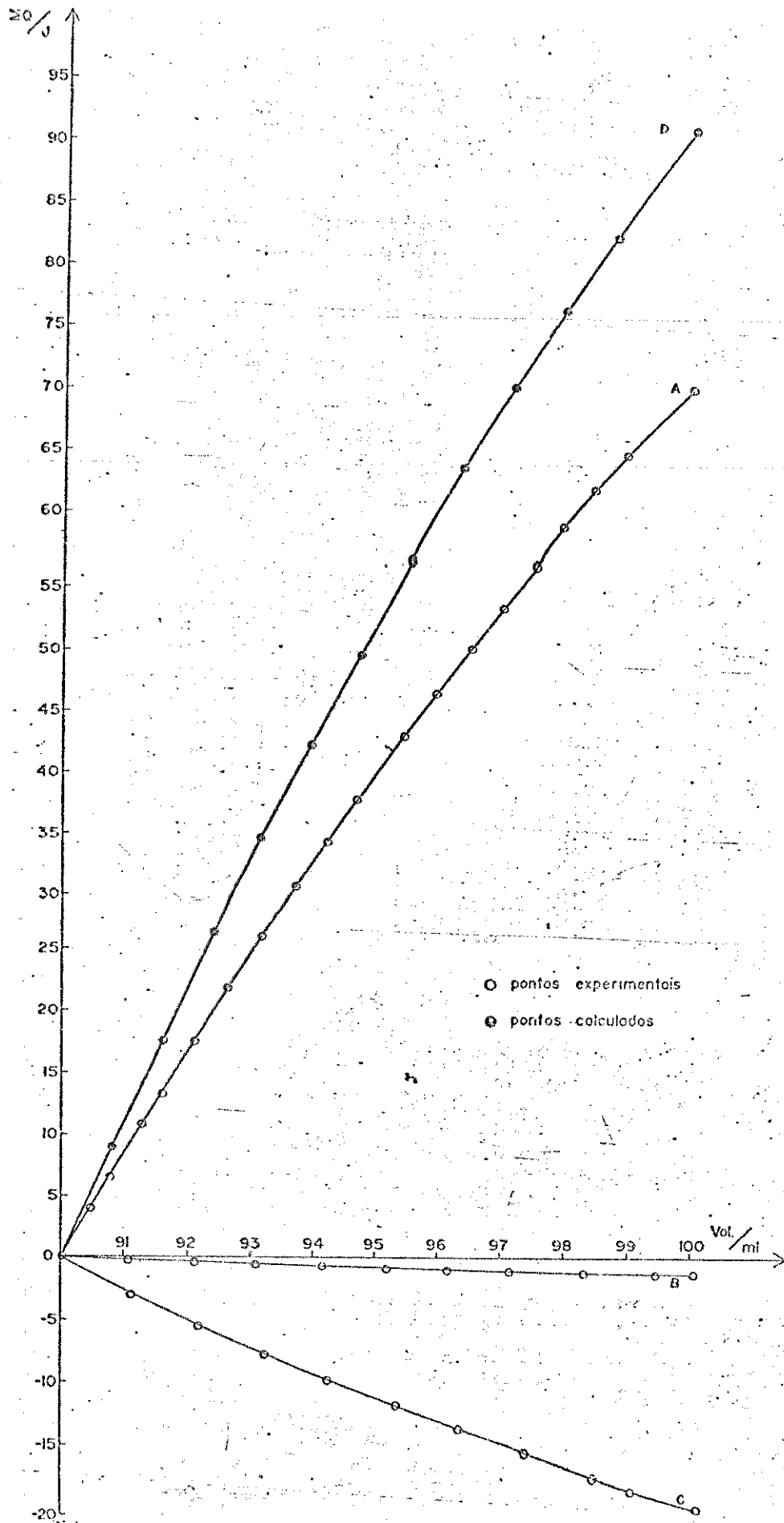


Fig. 37 - Titulação calorimétrica de Pr^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

TABELA 45

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação
de Nd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,59	1,42	1,42
91,26	1,64	3,06
92,14	2,16	5,22
93,16	2,49	7,71
94,23	2,59	10,30
94,98	1,79	12,09
96,08	2,55	14,64
97,09	2,29	16,93
98,10	2,26	19,19
99,24	2,39	21,38
100,01	1,56	23,14

TABELA 46

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de Nd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,17	- 0,14	- 0,14
92,20	- 0,11	- 0,25
93,36	- 0,11	- 0,36
94,41	- 0,12	- 0,48
95,50	- 0,08	- 0,56
96,67	- 0,07	- 0,63
97,76	- 0,10	- 0,73
99,27	- 0,12	- 0,85
100,18	- 0,07	- 0,92

TABELA 47

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação
de Nd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,27	1,12	1,12
90,68	1,41	2,53
91,05	1,22	3,75
91,37	0,89	4,64
91,67	1,26	5,90
92,13	1,60	7,50
92,55	1,52	9,02
92,92	1,13	10,15
93,37	1,55	11,70
93,82	1,60	13,30
94,40	1,88	15,18
94,75	1,14	16,32
95,17	1,38	17,70
95,57	0,30	18,00
95,90	1,92	19,92
96,23	1,08	21,00
96,57	0,78	21,78
96,91	1,14	22,92
97,28	1,23	24,15
97,63	0,77	24,92
98,15	1,33	26,25
98,58	1,15	27,40
99,06	1,00	28,40
99,42	0,62	29,02
100,02	1,13	30,15

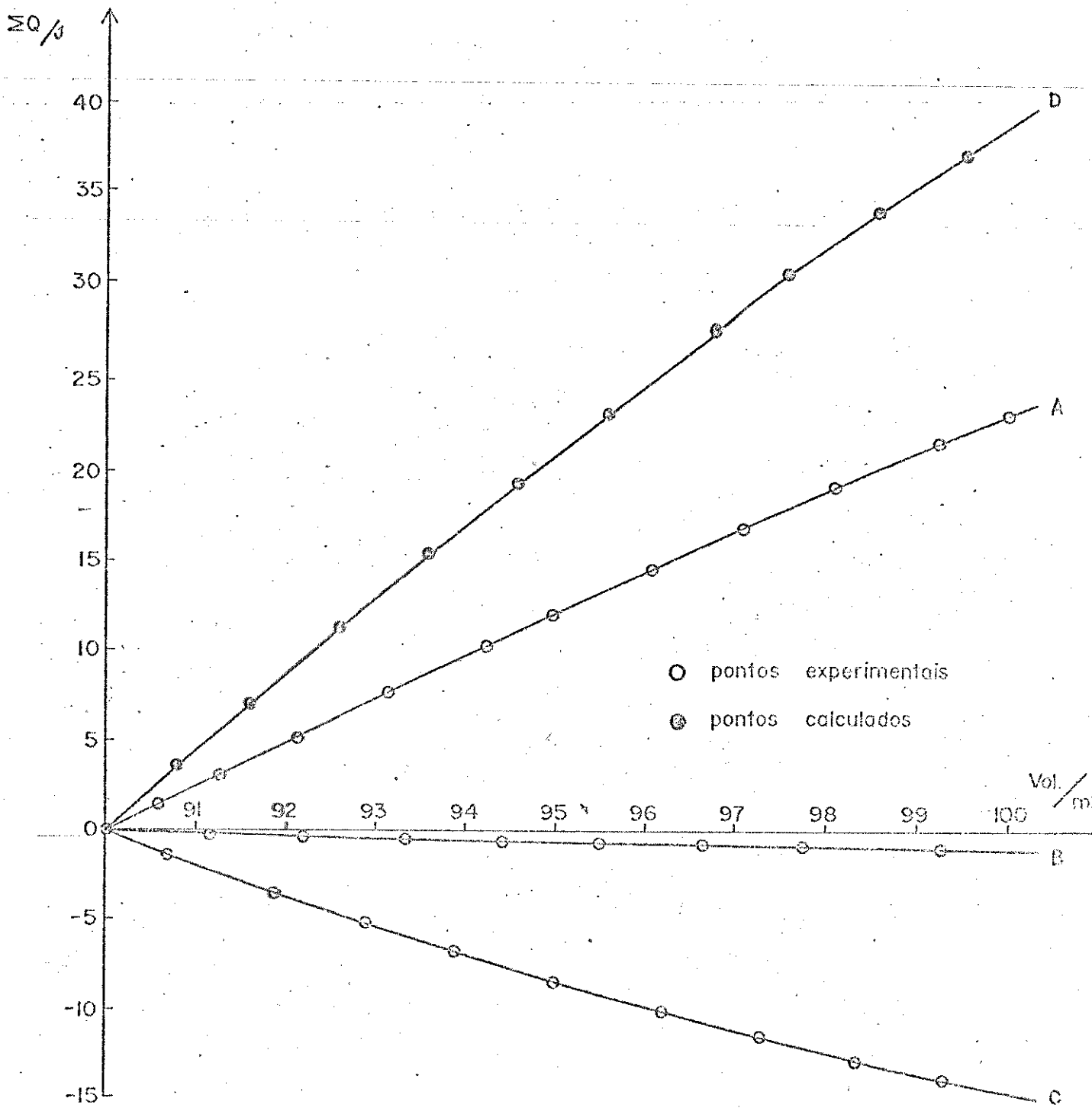


Fig. 38 - Titulação calorimétrica de Nd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Cl^- $2,52 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

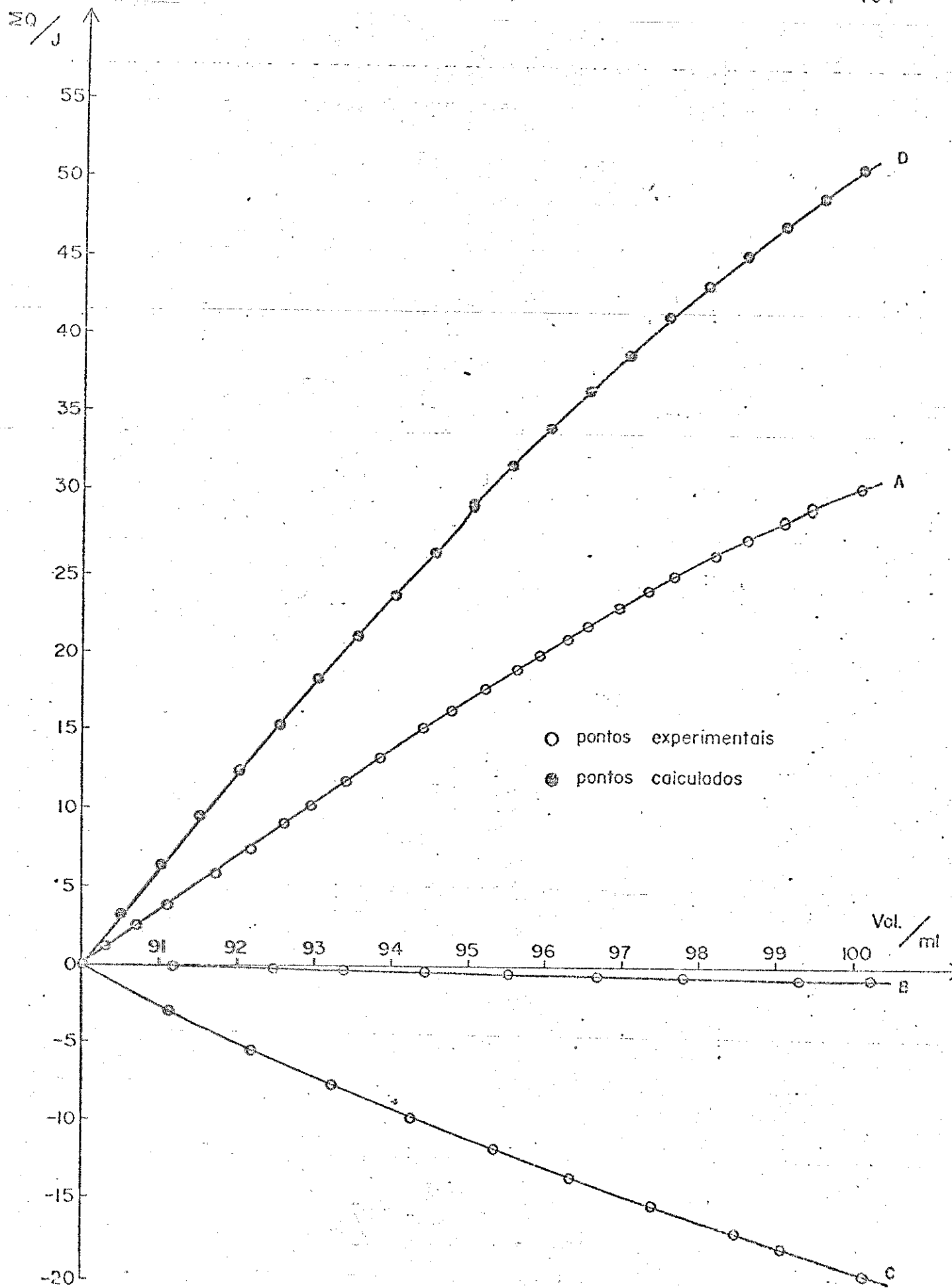


Fig. 39 - Titulação calorimétrica de Nd^{3+} $5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ com Cl^- $3,6 \times 10^{-1} \text{ M}$ em DMA

TABELA 48

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação
de Nd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Br^- $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,61	3,35	3,35
91,26	3,66	7,01
92,09	4,62	11,63
92,67	3,17	14,80
93,60	5,04	19,84
94,64	5,45	25,29
95,68	5,43	30,72
96,72	5,21	35,93
97,71	4,87	40,80
98,79	5,11	45,91
100,09	5,95	51,86

TABELA 49

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Nd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Br^- $3,6 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$
90,00	0	0
90,35	2,83	2,83
90,69	2,82	5,65
91,04	2,81	8,46
91,29	1,99	10,45
91,61	2,67	13,12
92,02	3,11	16,23
92,34	2,49	18,72
92,71	2,85	21,57
93,02	2,39	23,96
93,35	2,55	26,51
93,74	2,90	29,41
94,09	2,58	31,99
94,44	2,52	34,51
94,79	2,58	37,09
95,14	2,50	39,59
95,49	2,46	42,05
95,84	2,39	44,44
96,19	2,34	46,78
96,51	2,17	48,95
96,80	1,92	50,87
97,30	2,99	53,86
97,81	3,26	57,12
98,36	3,34	60,46
98,91	3,25	63,71
99,41	2,96	66,67
100,12	4,01	70,68

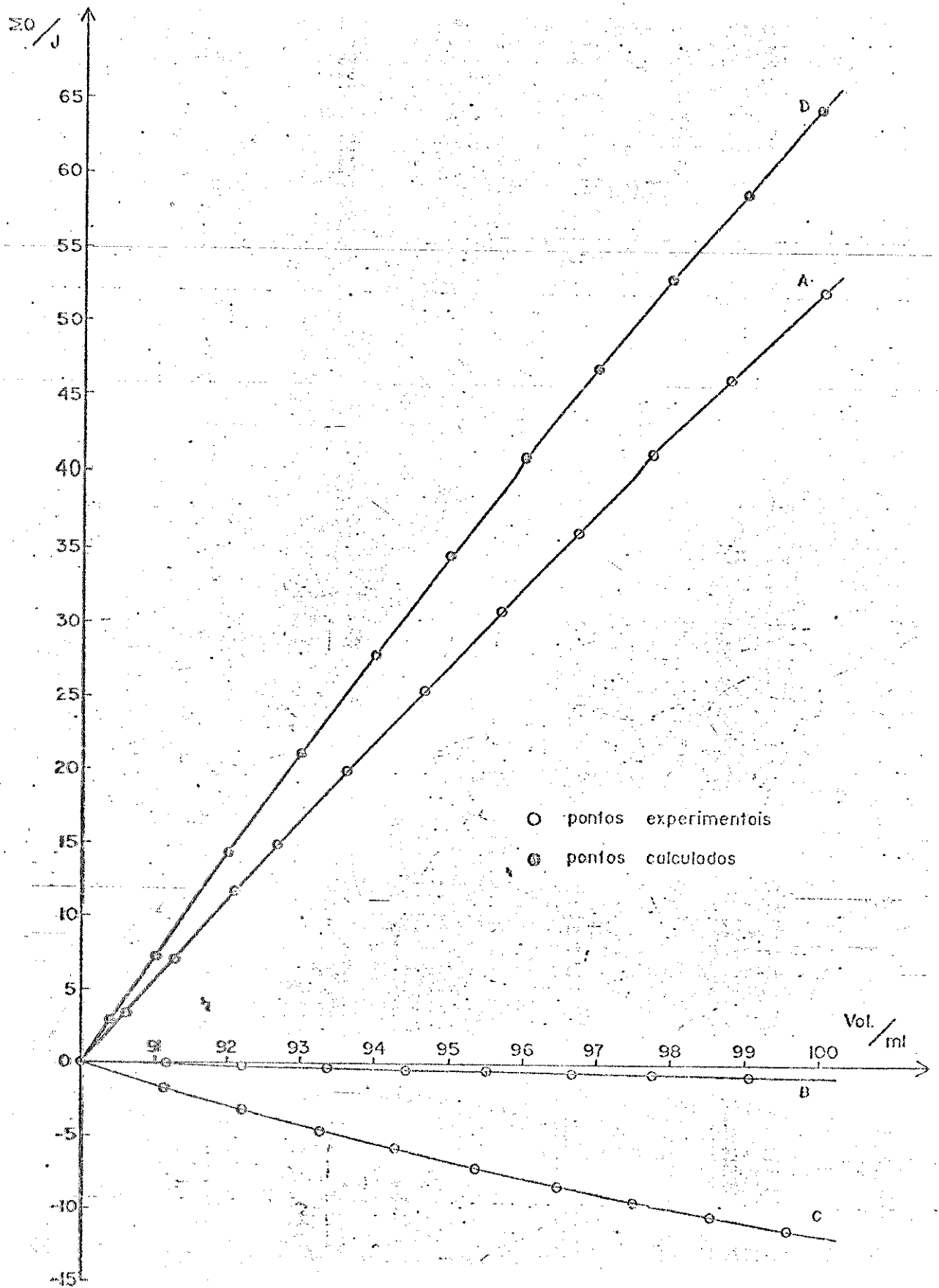


Fig. 40 - Titulação calorimétrica de Nd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Br^- $2,52 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

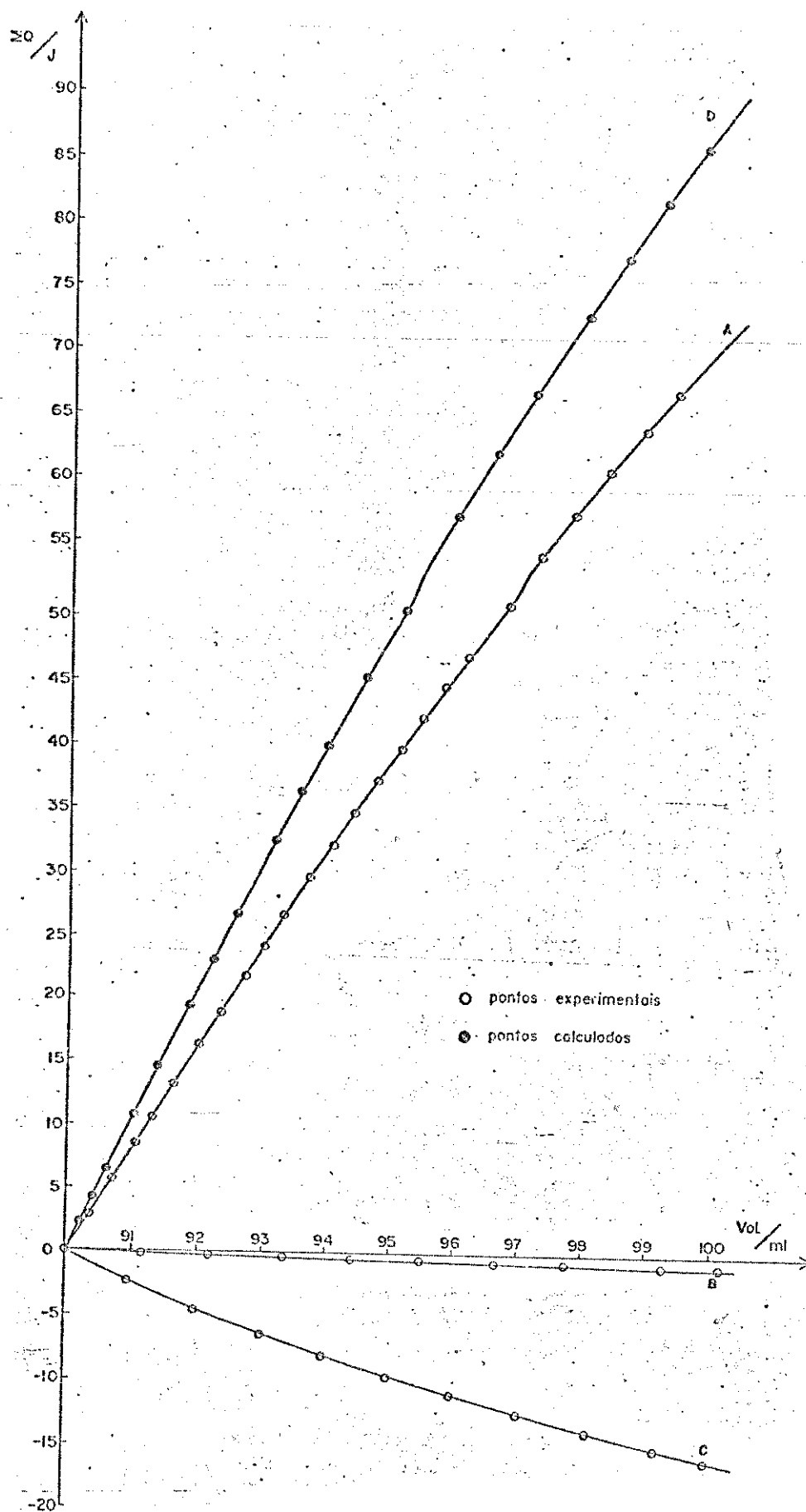


Fig. 41 - Titulação calorimétrica de Nd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$
com Br^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

TABELA 50

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Nd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com NO_3^- $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,20	0,19	0,19
91,21	1,18	1,37
92,28	1,29	2,66
93,28	0,78	3,44
94,33	1,24	4,68
95,40	1,29	5,97
96,44	1,22	7,19
97,43	1,15	8,34
98,50	1,22	9,56
100,03	1,71	11,27

TABELA 51

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Nd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com NO_3^- $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA.

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,24	0,32	0,32
90,81	0,83	1,15
91,34	0,68	1,83
91,92	0,84	2,67
92,46	0,73	3,40
92,97	0,71	4,11
93,48	0,67	4,78
94,11	0,83	5,61
94,64	0,67	6,28
95,21	0,70	6,98
95,71	0,61	7,59
96,24	0,63	8,22
96,87	0,72	8,94
97,38	0,52	9,46
97,95	0,60	10,06
98,55	0,58	10,64
99,11	0,49	11,13
99,60	0,35	11,48
100,02	0,26	11,74

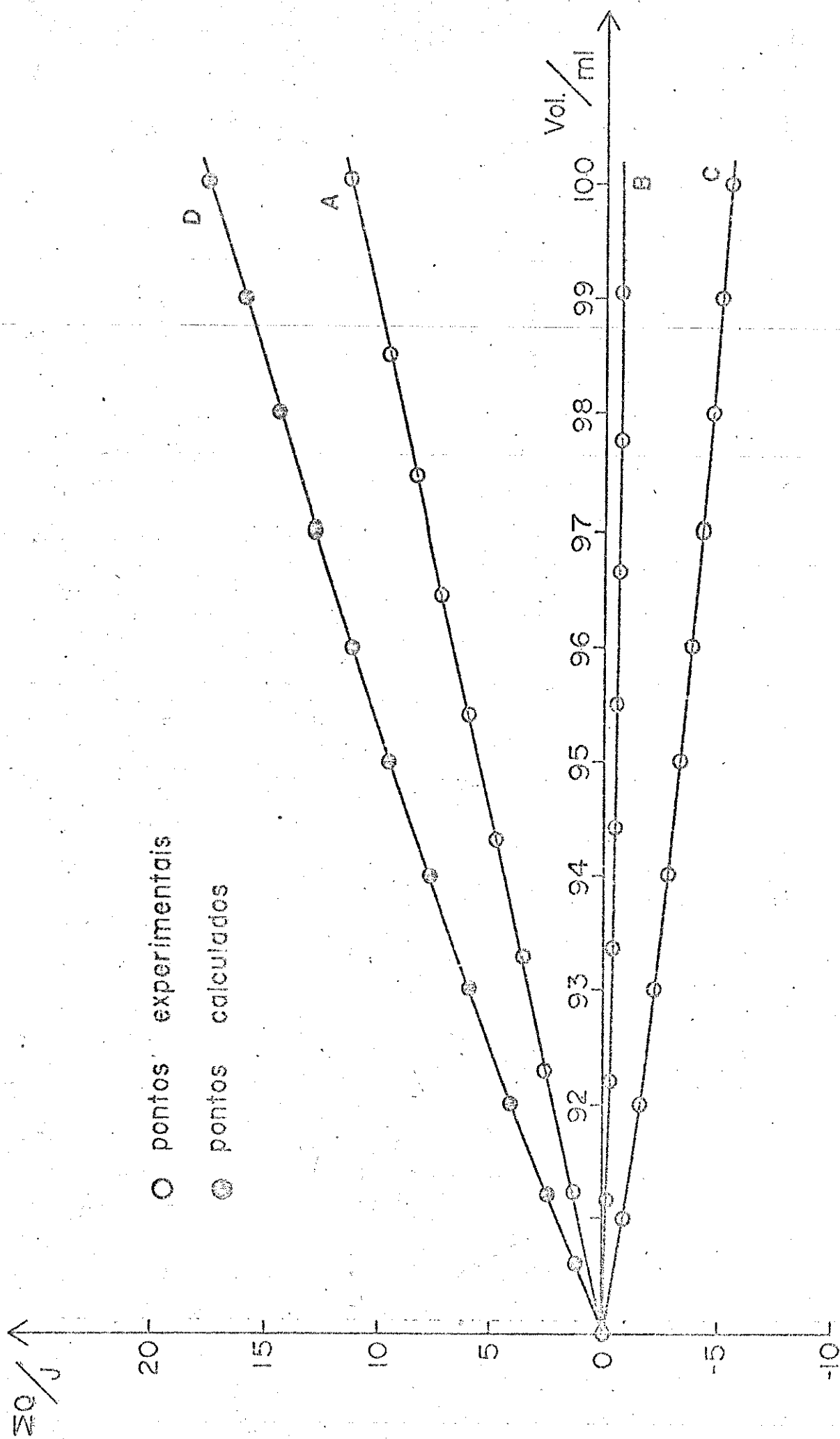


Fig. 42 - Titulação calorimétrica de Nd^{+3} $5,0 \times 10^{-2}\text{M}$ com NO_3^- $2,52 \times 10^{-1}\text{M}$ em DMA

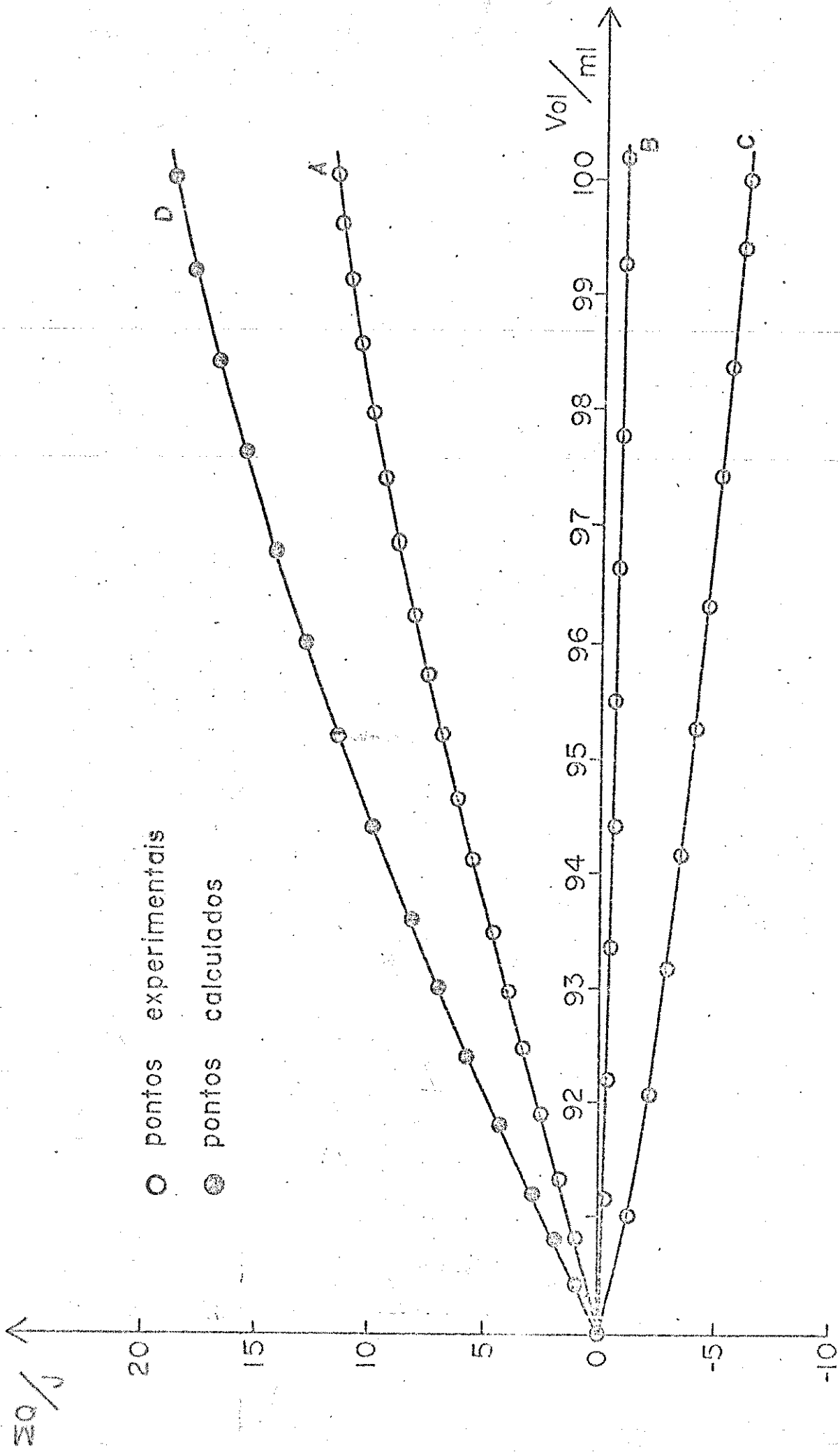


Fig. 43 - Titulação calorimétrica de Nd^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com NO_3^- $3,6 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA.

TABELA 52

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação
de Sm^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	ΣQ_{obs}
90,00	0	0
90,56	1,95	1,95
91,21	2,35	4,30
91,87	2,32	6,62
92,24	1,29	7,91
92,77	1,85	9,76
93,38	2,11	11,87
94,04	2,22	14,09
94,64	2,00	16,09
95,31	2,25	18,34
95,98	2,16	20,50
96,62	2,04	22,54
97,38	2,37	24,91
98,30	2,73	27,64
99,14	2,42	30,06
100,08	2,58	32,64

TABELA 53

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de Sm^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,16	- 0,19	- 0,19
92,27	- 0,17	- 0,36
93,63	- 0,18	- 0,54
94,86	- 0,15	- 0,69
96,04	- 0,12	- 0,81
97,10	- 0,13	- 0,94
98,29	- 0,10	- 1,04
99,09	- 0,09	- 1,13
99,99	- 0,07	- 1,20

TABELA 54

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação
de Sm^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,15	0,65	0,65
90,40	1,18	1,83
90,93	2,50	4,33
91,42	2,35	6,68
91,99	2,74	9,42
92,49	2,31	11,73
93,07	2,59	14,32
93,69	2,68	17,00
94,32	2,73	19,73
94,82	2,06	21,79
95,39	2,27	24,06
96,01	2,31	26,37
96,57	1,98	28,35
97,14	1,84	30,19
97,65	1,61	31,80
98,22	1,70	33,50
98,86	1,71	35,21
99,45	1,42	36,63
100,03	1,45	38,08

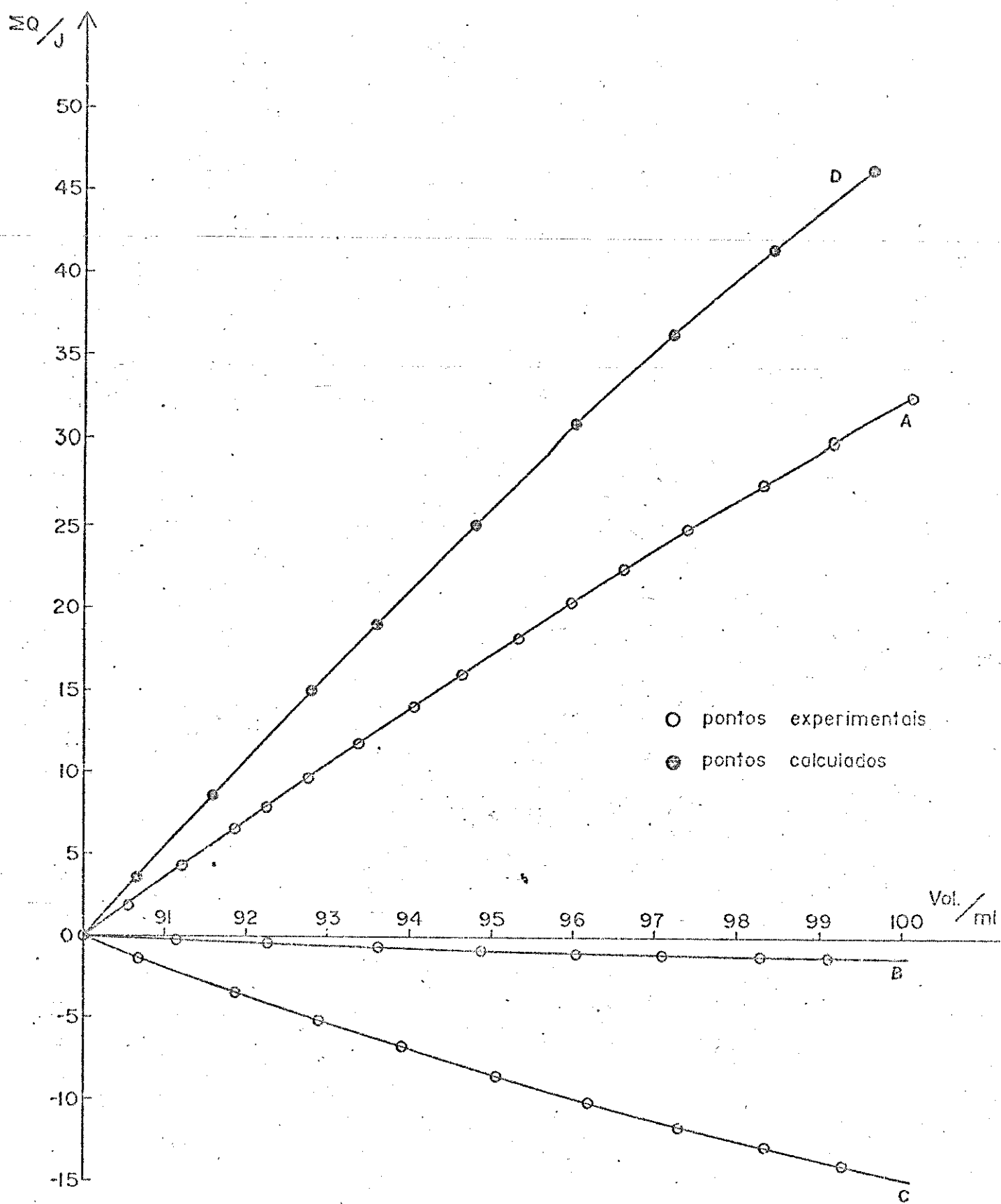


Fig. 44 - Titulação calorimétrica de Sm^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Cl^- $2,52 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

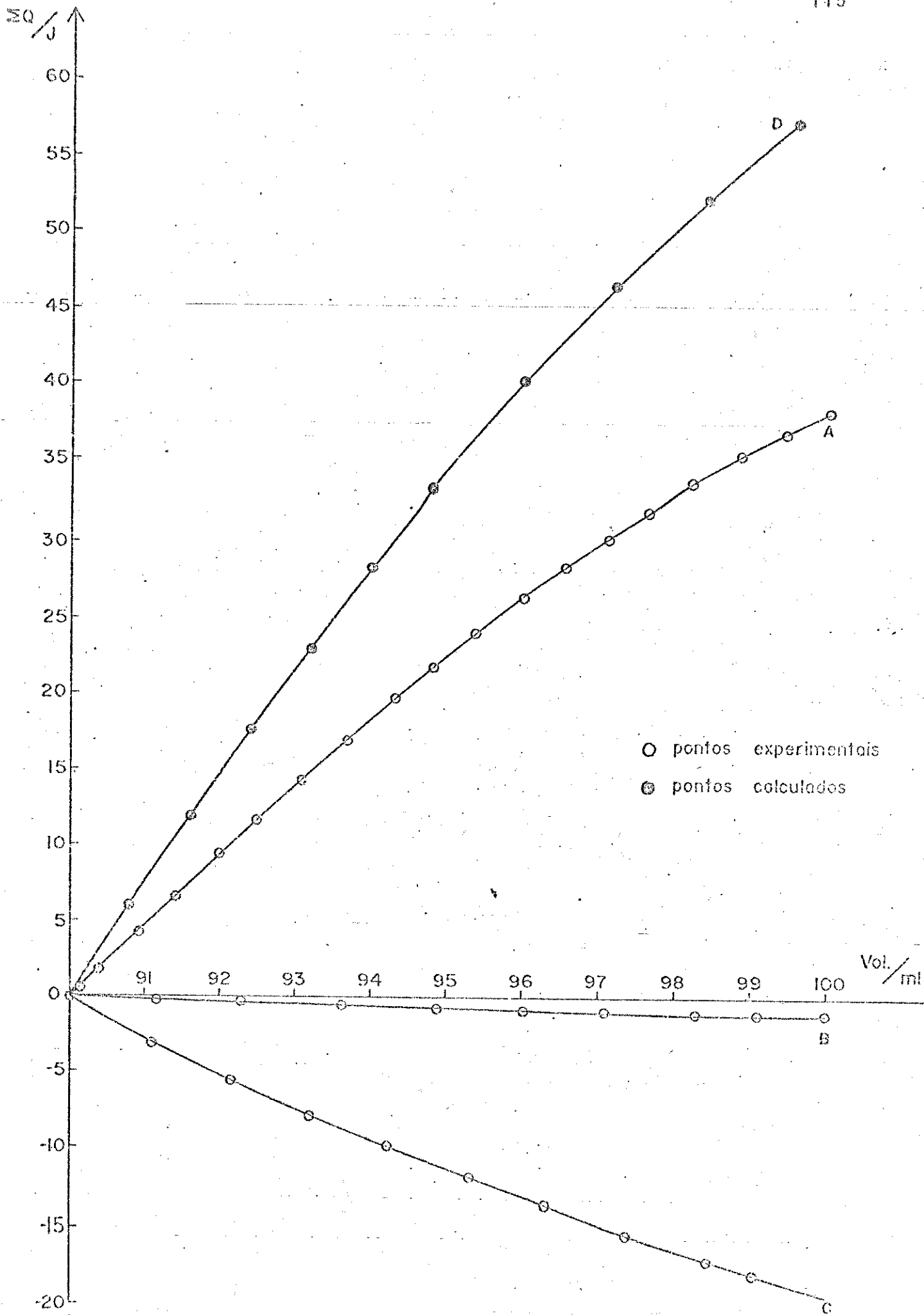


Fig. 45 - Titulação calorimétrica de Sm^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Cl^{-}

$3,6 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

TABELA 55

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Eu^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Cl^- $2,52 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/\text{J}$
90,00	0	0
90,29	0,77	0,77
90,73	1,21	1,98
91,15	1,15	3,13
91,62	1,29	4,42
92,21	1,58	6,00
92,80	1,55	7,55
93,31	1,34	8,89
93,86	1,44	10,33
94,46	1,55	11,88
95,19	1,80	13,68
95,80	1,48	15,16
96,37	1,39	16,55
97,02	1,52	18,07
97,59	1,32	19,39
98,31	1,63	21,02
99,07	1,58	22,60
100,01	1,94	24,54

TABELA 56

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição de Eu^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/\text{J}$
90,00	0	0
91,16	- 0,19	- 0,19
92,27	- 0,16	- 0,35
93,64	- 0,18	- 0,53
94,84	- 0,15	- 0,68
96,01	- 0,12	- 0,80
97,16	- 0,13	- 0,93
98,28	- 0,10	- 1,03
99,27	- 0,09	- 1,12
100,22	- 0,07	- 1,19

TABELA 57

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Eu^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Cl^- $3,6 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$
90,00	0	0
90,22	0,73	0,73
90,71	1,71	2,44
91,30	2,05	4,49
91,90	2,07	6,56
92,48	1,96	8,52
93,19	2,31	10,83
93,80	1,92	12,75
94,48	2,12	14,87
95,07	1,78	16,65
95,61	1,57	18,22
96,18	1,63	19,85
96,72	1,44	21,29
97,21	1,27	22,56
98,36	2,73	25,29
99,26	1,89	27,18
100,00	1,38	28,56

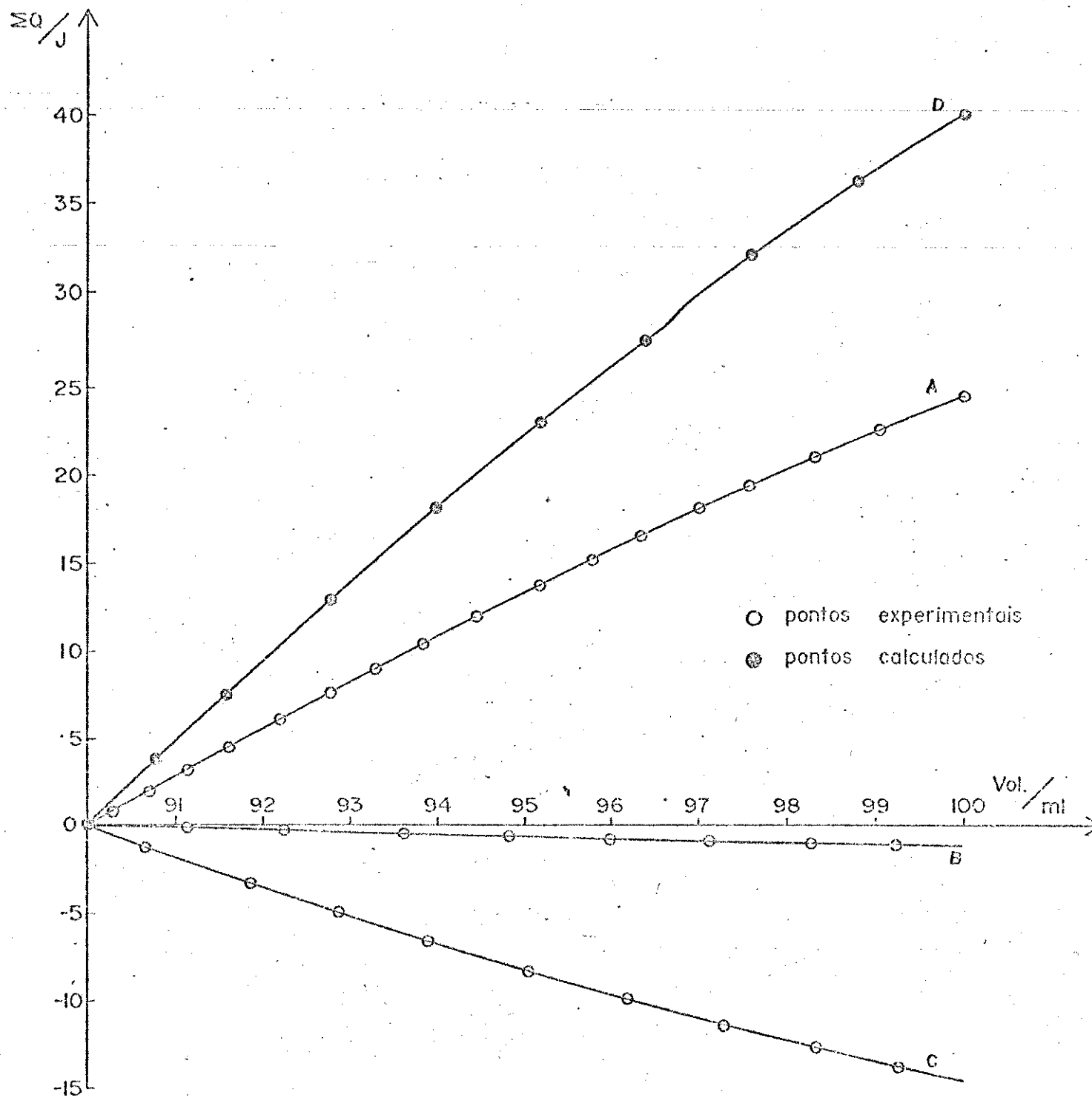


Fig. 46 - Titulação calorimétrica de Eu^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

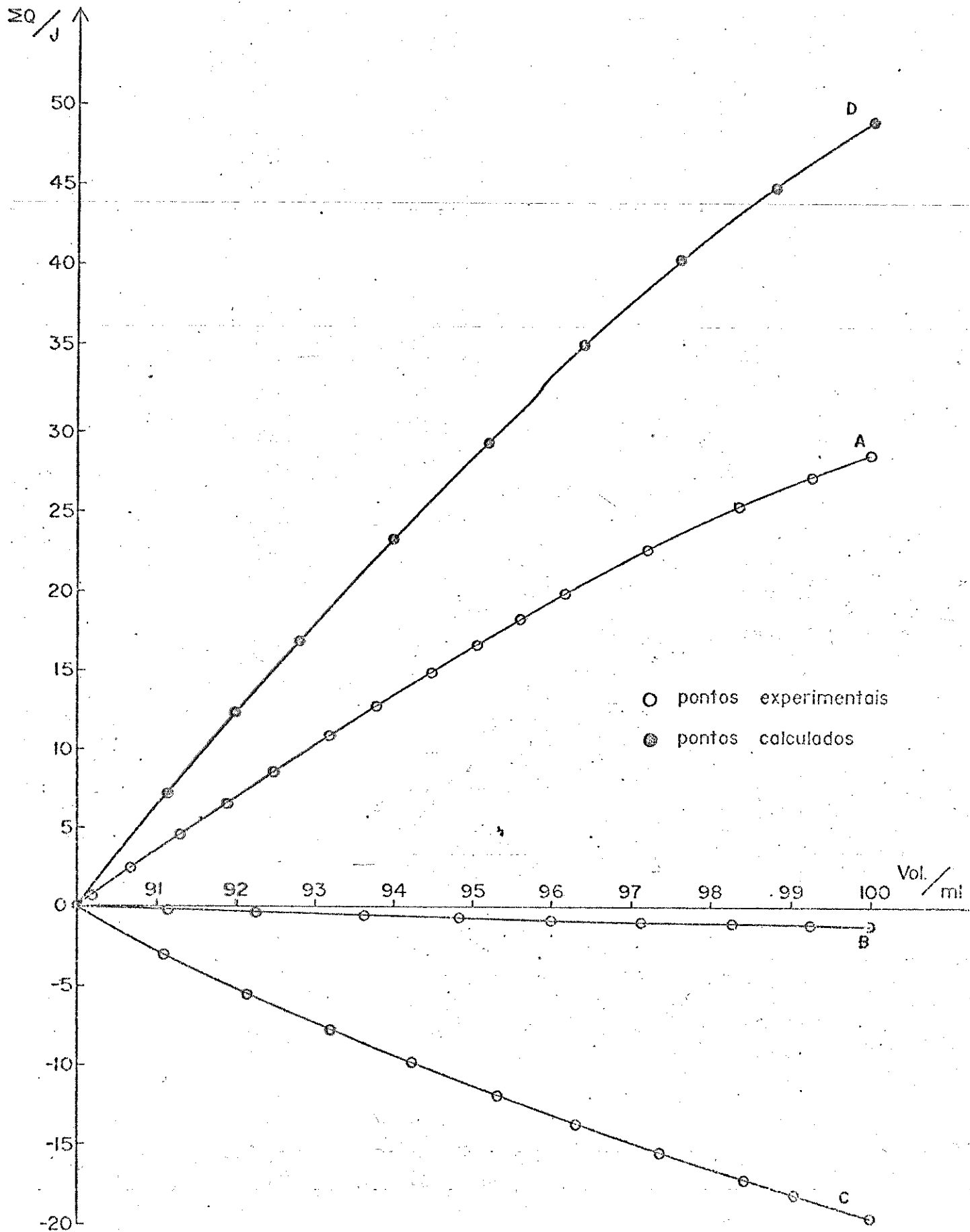


Fig. 47 - Titulação calorimétrica de Eu^{+3} $5,0 \times 10^{-2}$ M com Cl^- $3,6 \times 10^{-1}$ M em DMA

TABELA 58

Valores de V, Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação
de Tb^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,57	1,06	1,06
91,70	2,19	3,25
92,79	2,08	5,33
93,78	1,87	7,20
94,78	1,84	9,04
95,79	1,93	10,97
96,82	1,87	12,84
97,93	2,10	14,94
98,96	1,90	16,84
100,01	1,92	18,76

TABELA 59

Valores de V, Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação
de Tb^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,56	1,54	1,54
91,58	2,71	4,25
92,60	2,66	6,91
93,60	2,53	9,44
94,71	2,81	12,25
95,68	2,39	14,64
96,69	2,40	17,04
97,71	2,33	19,37
98,69	2,21	21,58
99,55	1,78	23,36
100,00	0,86	24,22

TABELA 60

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de Tb^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,02	- 0,12	- 0,12
92,08	- 0,14	- 0,26
93,11	- 0,17	- 0,43
94,12	- 0,15	- 0,58
95,15	- 0,12	- 0,70
96,18	- 0,08	- 0,78
97,18	- 0,06	- 0,84
98,22	- 0,09	- 0,93
99,28	- 0,10	- 1,03
100,01	- 0,03	- 1,06

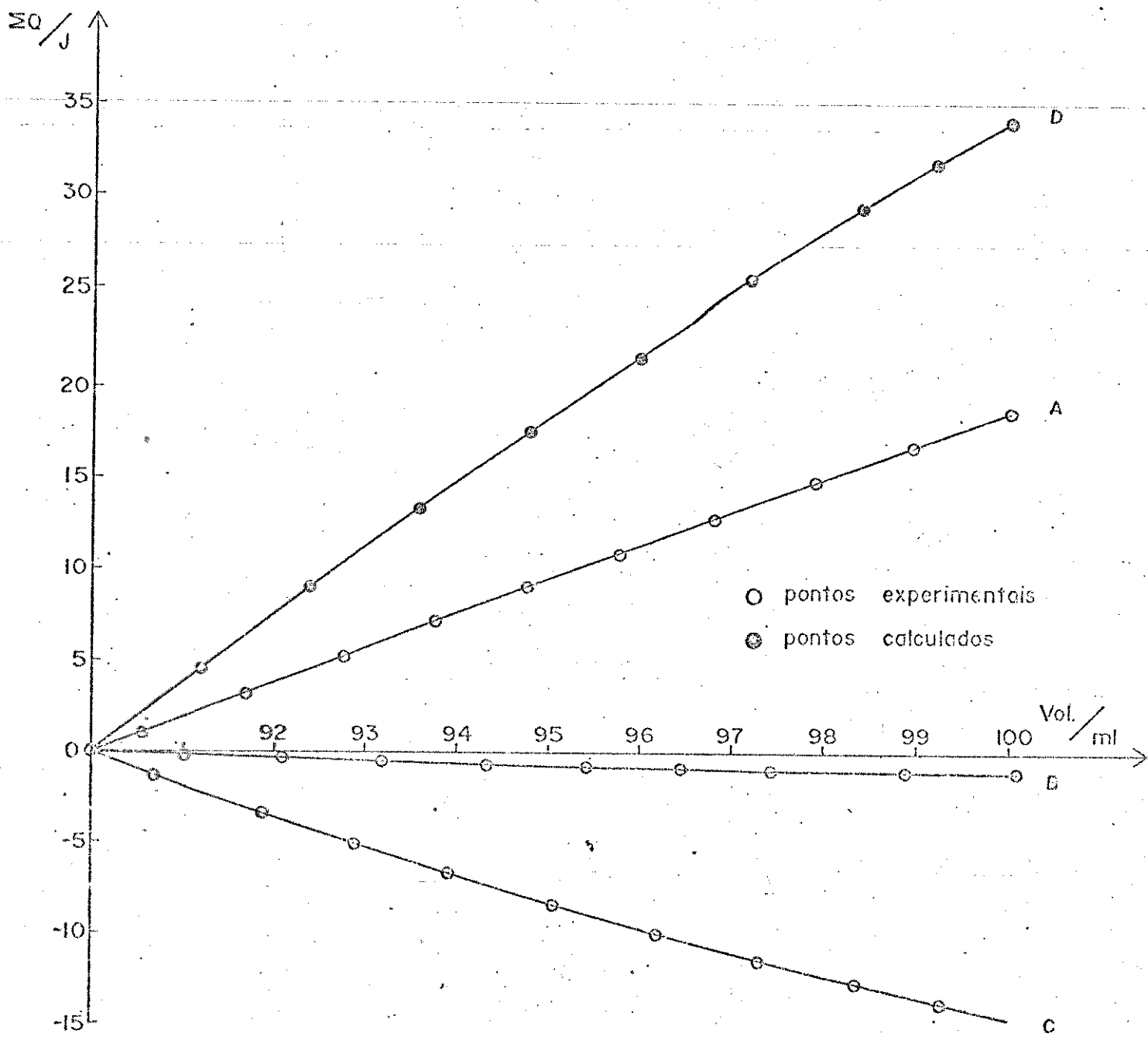


Fig. 48 - Titulação calorimétrica de Tb^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

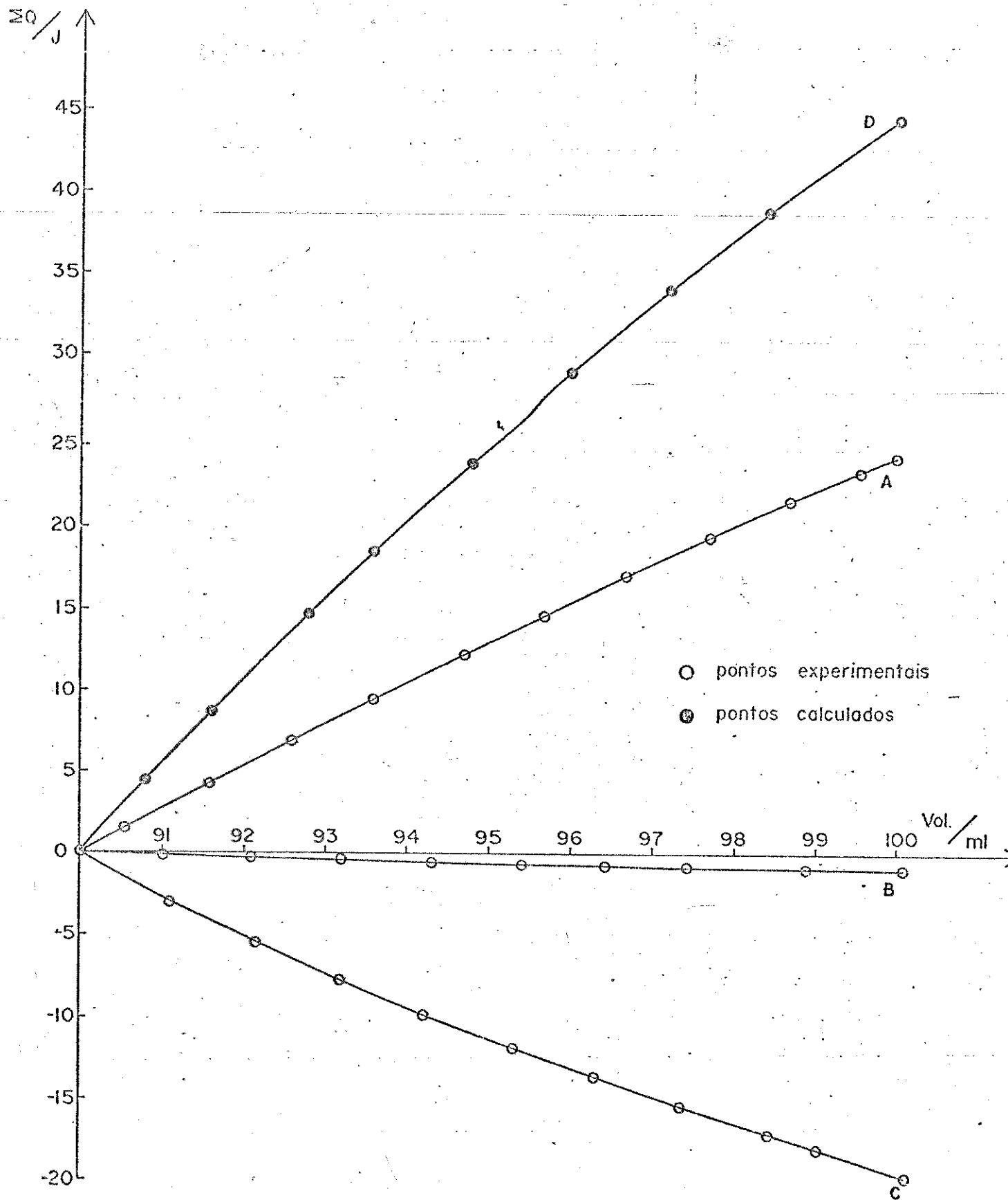


Fig. 49 - Titulação calorimétrica de Tb^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

TABELA 61

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação
de Dy^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^- $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,18	0,20	0,20
90,67	0,64	0,84
91,28	0,81	1,65
91,78	0,68	2,33
92,41	0,87	3,20
93,02	0,82	4,02
93,61	0,82	4,84
94,14	0,76	5,60
94,67	0,70	6,30
95,26	0,83	7,13
95,86	0,88	8,01
96,45	0,82	8,83
97,35	1,20	10,03
97,96	0,82	10,85
98,66	0,91	11,76
99,55	1,15	12,91
100,08	0,66	13,57

TABELA 62

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de Dy^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,10	- 0,19	- 0,19
92,11	- 0,16	- 0,35
93,39	- 0,16	- 0,51
94,65	- 0,16	- 0,67
95,88	- 0,14	- 0,81
96,97	- 0,10	- 0,91
98,12	- 0,10	- 1,01
100,03	- 0,13	- 1,14

TABELA 63

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação
de Dy^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Cl^- $3,6 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$
90,00	0	0
90,87	1,37	1,37
91,33	0,71	2,08
92,05	1,14	3,22
92,63	0,89	4,11
93,19	0,88	4,99
93,93	1,16	6,15
94,53	0,92	7,07
95,11	0,88	7,95
95,79	1,03	8,98
96,51	1,05	10,03
97,19	0,97	11,00
97,79	0,85	11,85
98,36	0,80	12,65
99,01	0,88	13,53
99,55	0,71	14,24
100,00	0,57	14,81

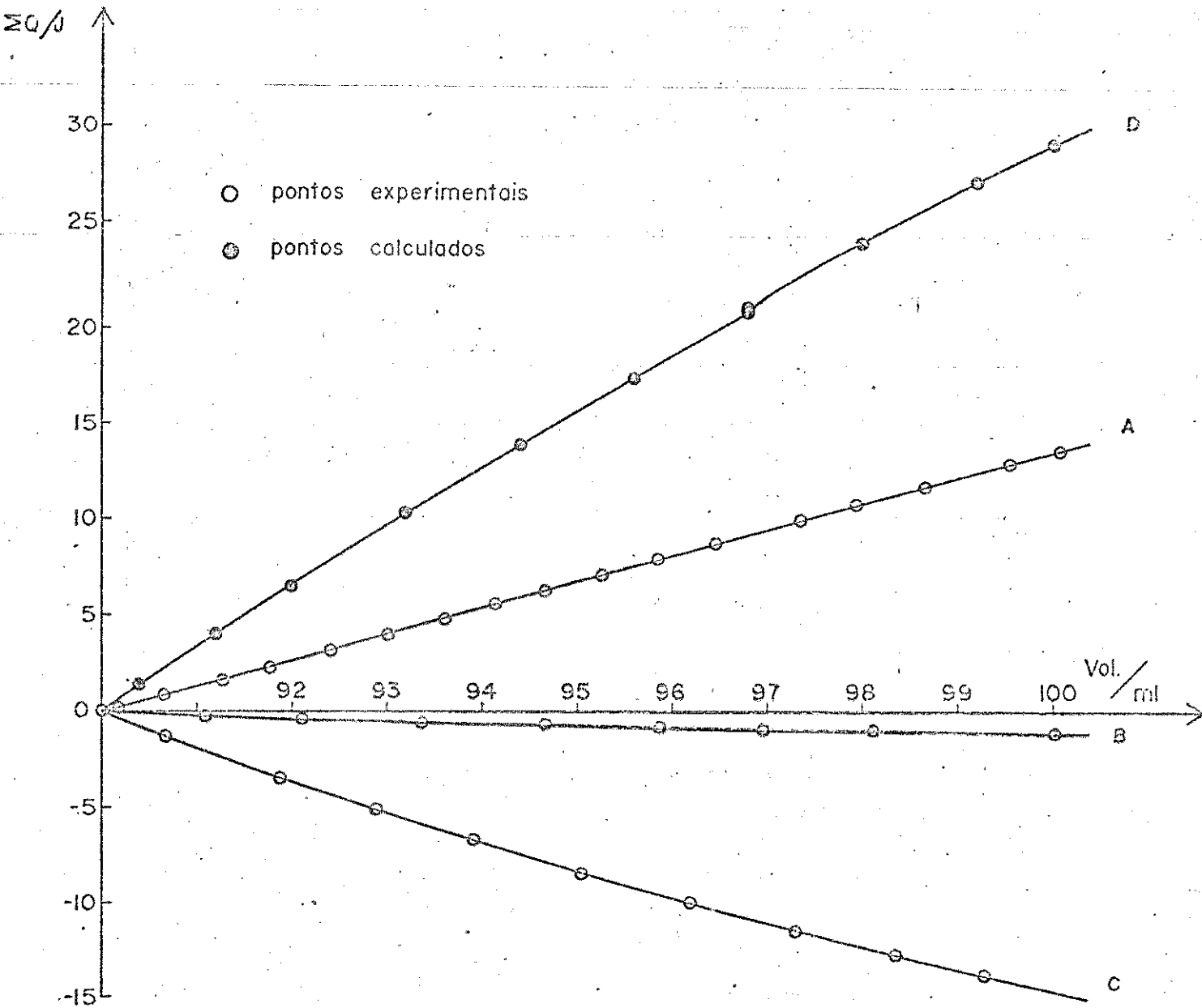


Fig. 50 - Titulação calorimétrica de Dy^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

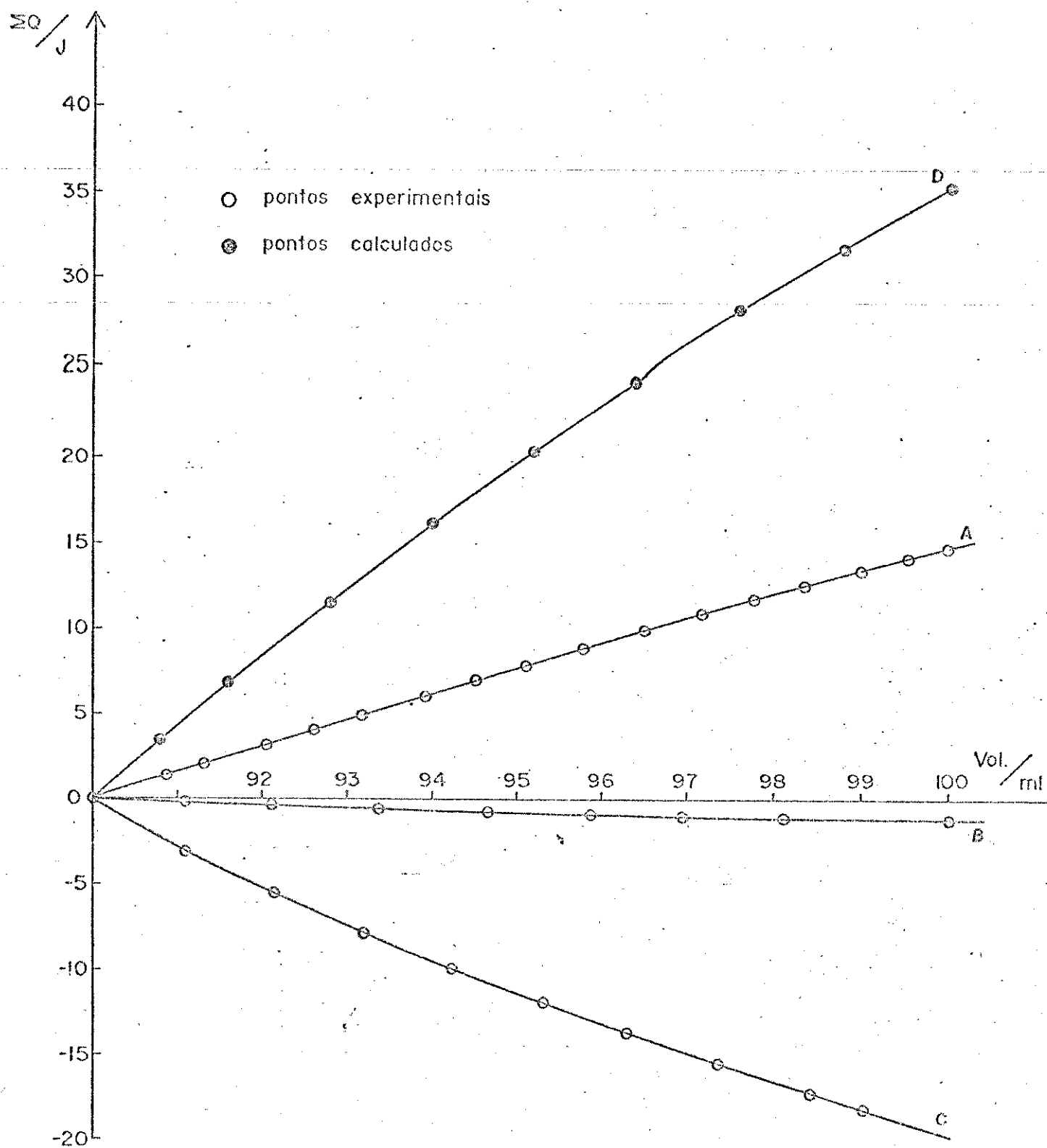


Fig. 51 - Titulação calorimétrica de Dy^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

TABELA 64

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Ho^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-2} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,58	1,14	1,14
91,63	2,22	3,36
92,58	1,96	5,32
93,68	2,34	7,66
94,76	2,27	9,93
95,92	2,44	12,37
96,91	2,16	14,53
97,92	2,13	16,66
99,05	2,38	19,04
100,01	2,06	21,10

TABELA 65

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Ho^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,80	2,25	2,25
91,95	3,28	5,53
92,92	2,75	8,28
94,09	3,30	11,58
95,07	2,77	14,35
96,07	2,82	17,17
97,10	2,86	20,03
98,32	3,36	23,39
99,28	2,63	26,02
100,08	2,20	28,22

TABELA 66

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de Ho^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,01	- 0,22	- 0,22
92,11	- 0,22	- 0,44
93,19	- 0,20	- 0,64
94,31	- 0,18	- 0,82
95,33	- 0,17	- 0,99
96,52	- 0,16	- 1,15
97,46	- 0,15	- 1,30
98,50	- 0,14	- 1,44
100,03	- 0,16	- 1,60

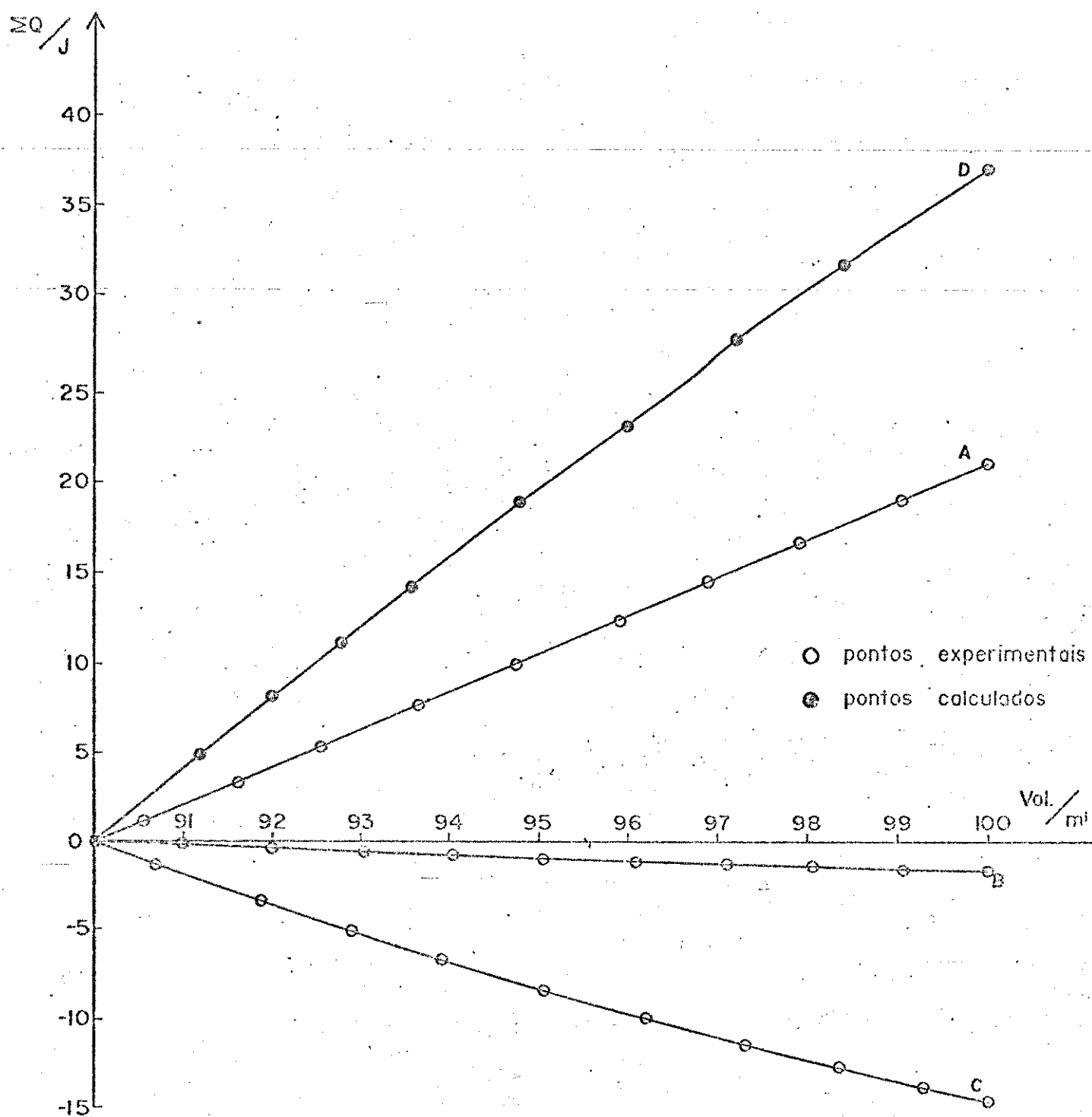


Fig. 52 - Titulação calorimétrica de Ho^{+3} $5,0 \times 10^{-2}$ M com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1}$ M em DMA

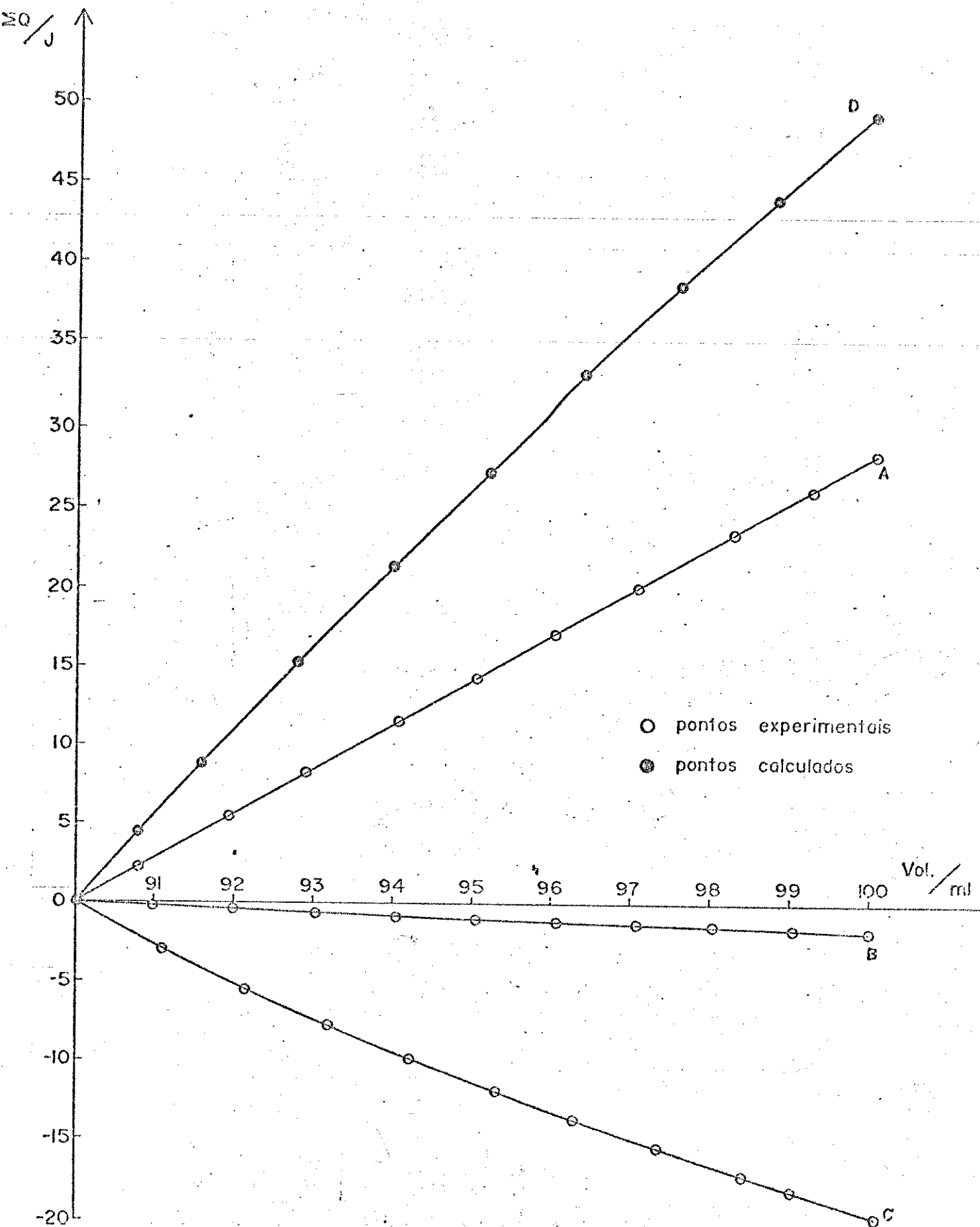


Fig. 53. - Titulação calorimétrica de Ho^{+3} $5,0 \times 10^{-2}$ M. com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1}$ M em DMA

TABELA 67

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Er^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,27	0,07	0,07
90,71	0,16	0,23
91,74	0,37	0,60
92,77	0,45	1,05
93,76	0,38	1,43
94,86	0,44	1,87
95,94	0,43	2,30
97,02	0,48	2,78
98,05	0,43	3,21
99,13	0,46	3,67
100,02	0,40	4,07

TABELA 68

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Er^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,70	0,29	0,29
91,46	0,31	0,60
92,49	0,39	0,99
93,05	0,44	1,43
94,49	0,44	1,87
95,49	0,48	2,35
96,49	0,52	2,87
97,52	0,56	3,43
98,53	0,57	4,00
100,00	0,94	4,94

TABELA 69

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
 Er^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$
90,00	0	0
91,00	- 0,22	- 0,22
92,01	- 0,22	- 0,44
93,03	- 0,20	- 0,64
94,05	- 0,18	- 0,82
95,04	- 0,17	- 0,99
96,09	- 0,16	- 1,15
97,10	- 0,15	- 1,30
98,06	- 0,14	- 1,44
99,05	- 0,16	- 1,60
100,01	- 0,15	- 1,75

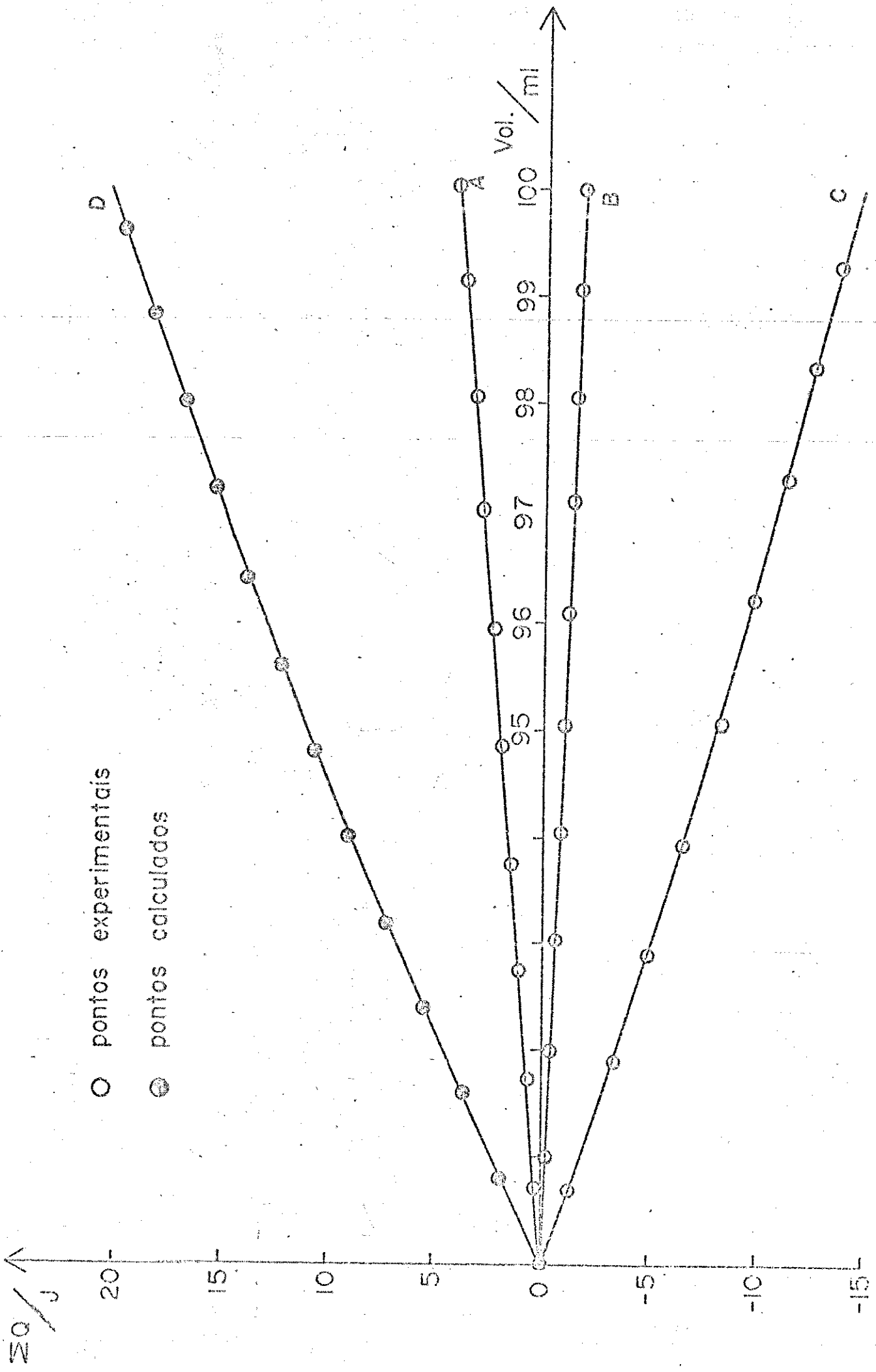


Fig. 54 - Titulação calorimétrica de Er^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

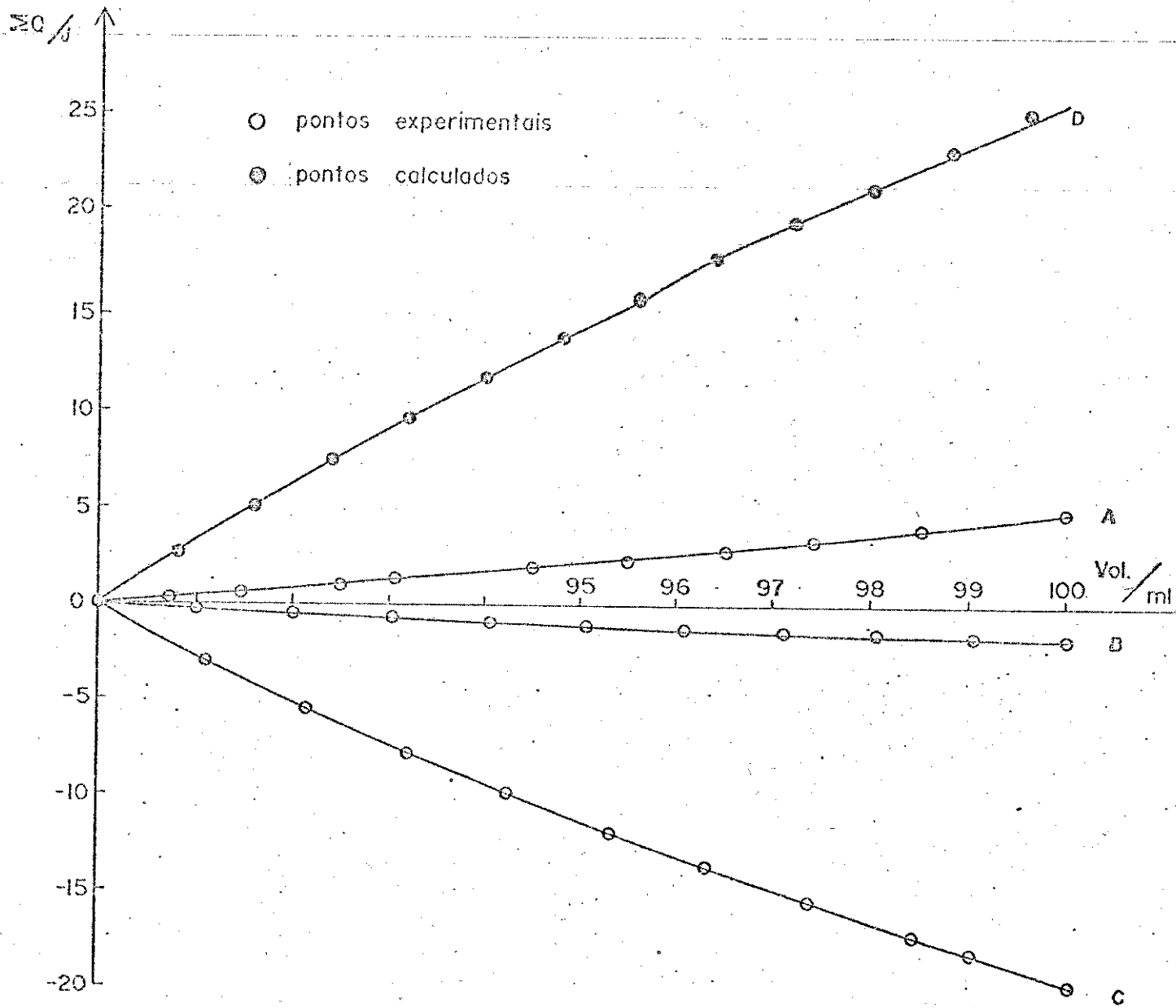


Fig. 55 - Titulação calorimétrica de Er^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Cl^- $3,6 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

TABELA 70

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação
de Yb^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ e Cl^{-} $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	ΣQ_{obs}
90,00	0	0
90,12	0,17	0,17
90,62	0,98	1,15
91,23	1,24	2,39
91,75	1,04	3,43
92,78	2,05	5,48
93,56	1,64	7,12
94,18	1,33	8,45
94,77	1,24	9,69
95,30	1,17	10,86
95,93	1,36	12,22
96,56	1,30	13,52
97,15	1,27	14,79
98,12	2,01	16,80
98,60	1,03	17,83
99,25	1,41	19,24
100,05	1,70	20,94

TABELA 71

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação
de Yb^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ e Cl^{-} $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	ΣQ_{obs}
90,00	0	0
90,34	0,69	0,69
90,92	1,23	1,92
91,75	1,75	3,67
92,81	2,31	5,98
93,90	2,42	8,40
94,87	2,19	10,59
95,86	2,25	18,84
96,94	2,47	15,31
97,88	2,15	17,46
98,93	2,40	19,86
100,00	2,45	22,31

TABELA 72

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
 $Yb^{+3} \cdot 5,0 \times 10^{-2} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
90,96	- 0,24	- 0,24
91,99	- 0,25	- 0,49
93,04	- 0,22	- 0,71
94,10	- 0,17	- 0,88
95,14	- 0,20	- 1,08
96,20	- 0,20	- 1,28
97,24	- 0,26	- 1,54
98,20	- 0,21	- 1,75
98,98	- 0,16	- 1,91
100,04	- 0,20	- 2,11

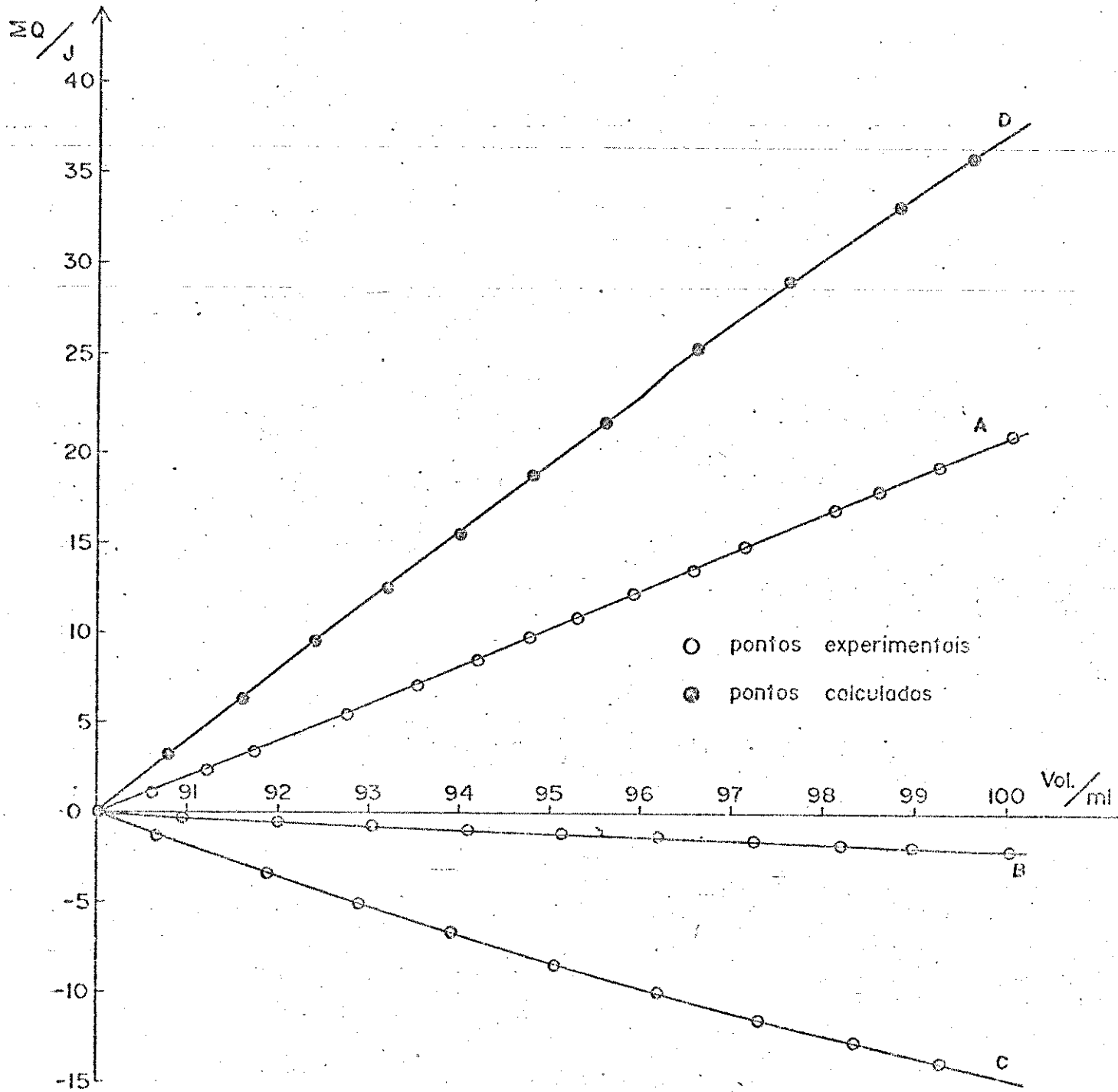


Fig. 56 - Titulação calorimétrica de Yb^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Cl^- $2,52 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

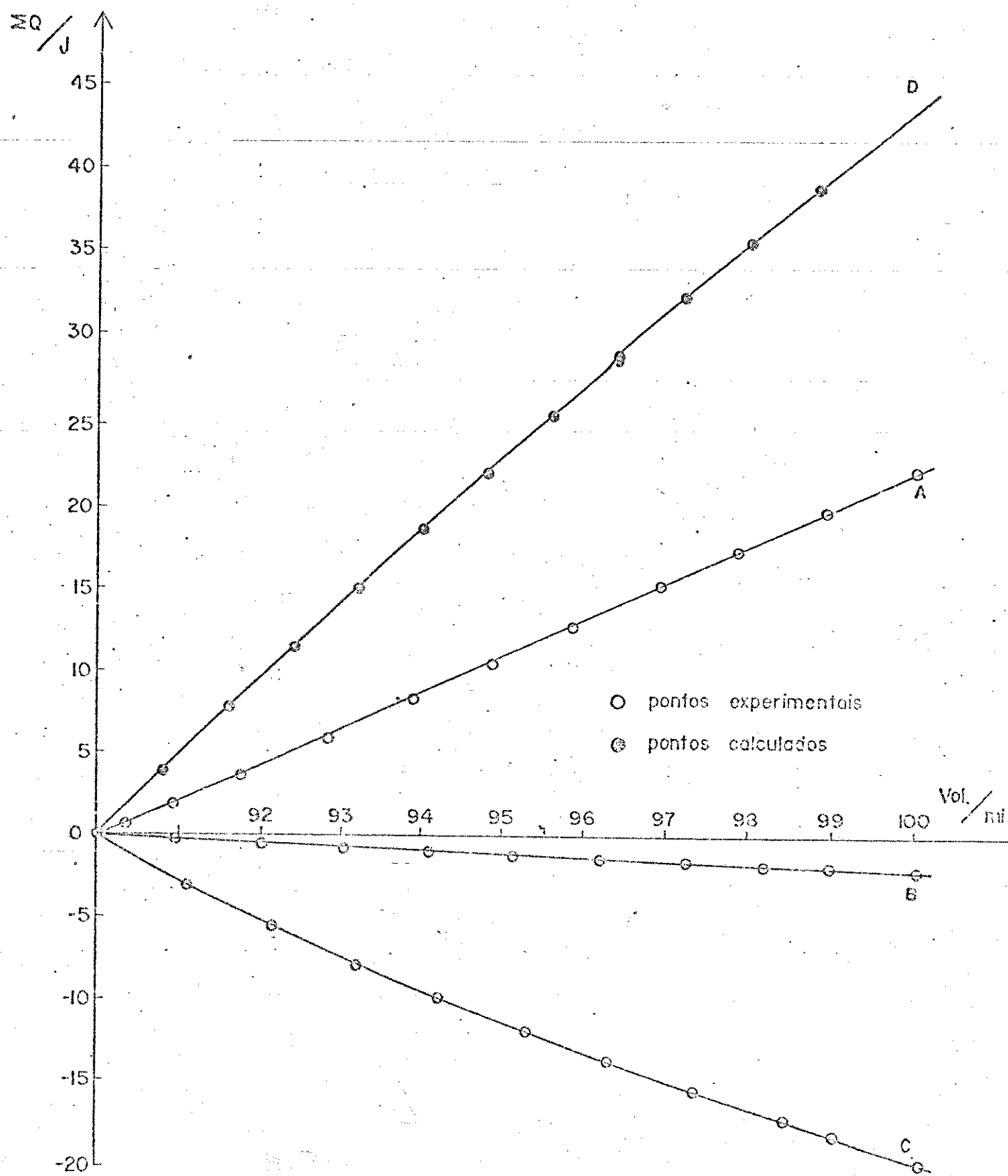


Fig. 57 -- Titulação calorimétrica de Yb^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^- $3,6 \times 10^{-1} M$ em DMA

TABELA 73

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Lu^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Cl^- $2,52 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/\text{J}$
90,00	0	0
90,44	2,25	2,25
90,95	2,61	4,86
91,94	5,10	9,96
93,06	5,76	15,72
94,12	5,40	21,12
95,17	5,33	26,45
96,20	5,15	31,60
97,23	5,14	36,74
98,27	5,14	41,88
99,22	4,71	46,59
100,03	3,92	50,51

TABELA 74

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a titulação de Lu^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Cl^- $3,6 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/\text{J}$
90,00	0	0
90,57	4,10	4,10
91,14	4,10	8,20
92,17	7,26	15,46
93,25	7,57	23,03
94,25	6,99	30,02
95,25	6,99	37,01
96,29	7,19	44,20
97,32	7,10	51,30
98,34	6,97	58,27
99,33	6,72	64,99
100,02	4,64	69,63

TABELA 75

Valores de V , Q_{obs} e ΣQ_{obs} para a diluição
de Lu^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ em DMA

V/ml	Q_{obs}/J	$\Sigma Q_{obs}/J$
90,00	0	0
91,01	- 0,30	- 0,30
92,11	- 0,28	- 0,58
93,17	- 0,33	- 0,91
94,16	- 0,27	- 1,18
95,20	- 0,30	- 1,48
96,26	- 0,25	- 1,73
97,29	- 0,26	- 1,99
98,42	- 0,24	- 2,23
99,34	- 0,19	- 2,42
100,06	- 0,13	- 2,55

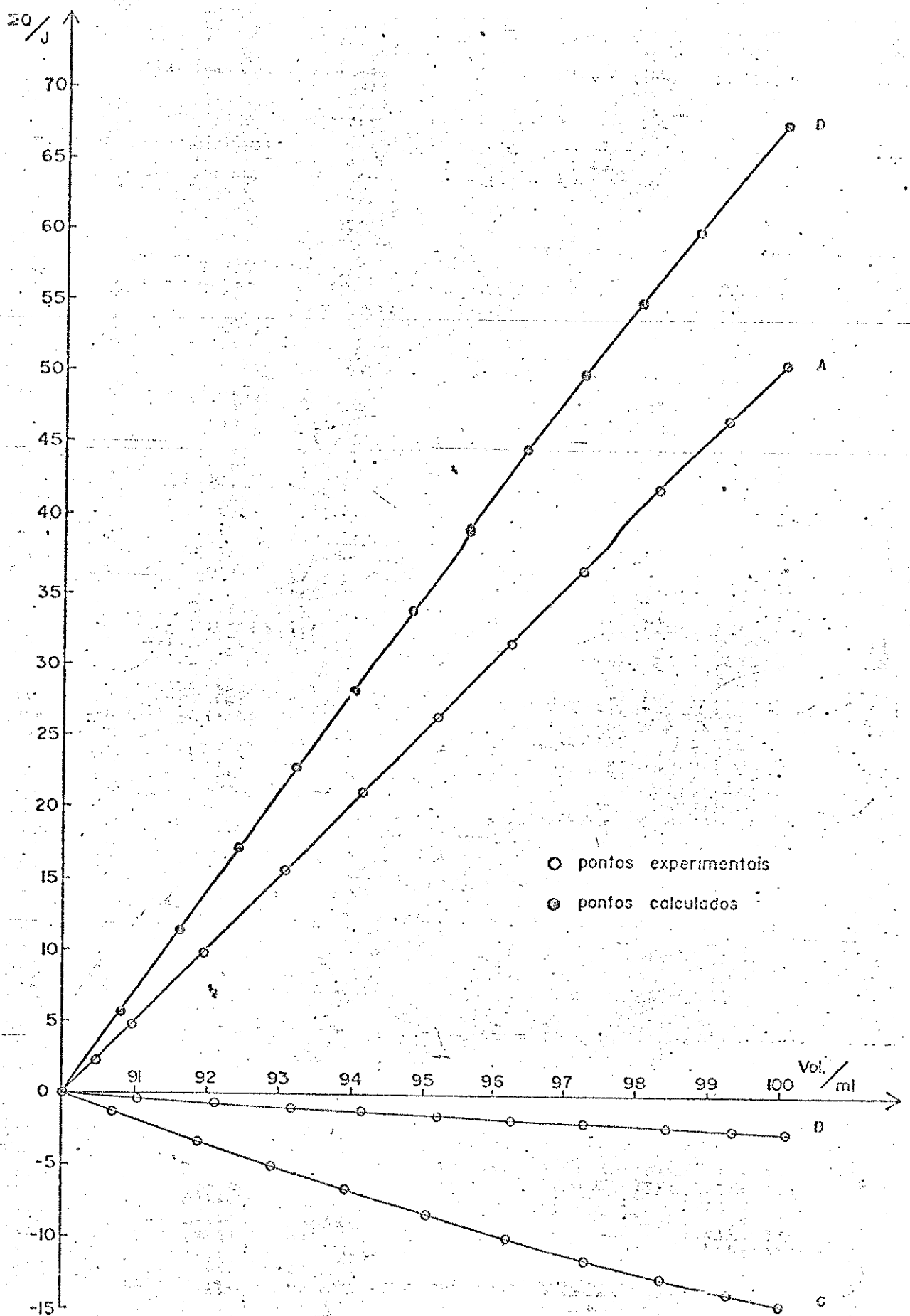


Fig. 58 - Titulação calorimétrica de Lu^{+3} $5,0 \times 10^{-2} M$ com Cl^- $2,52 \times 10^{-1} M$ em DMA

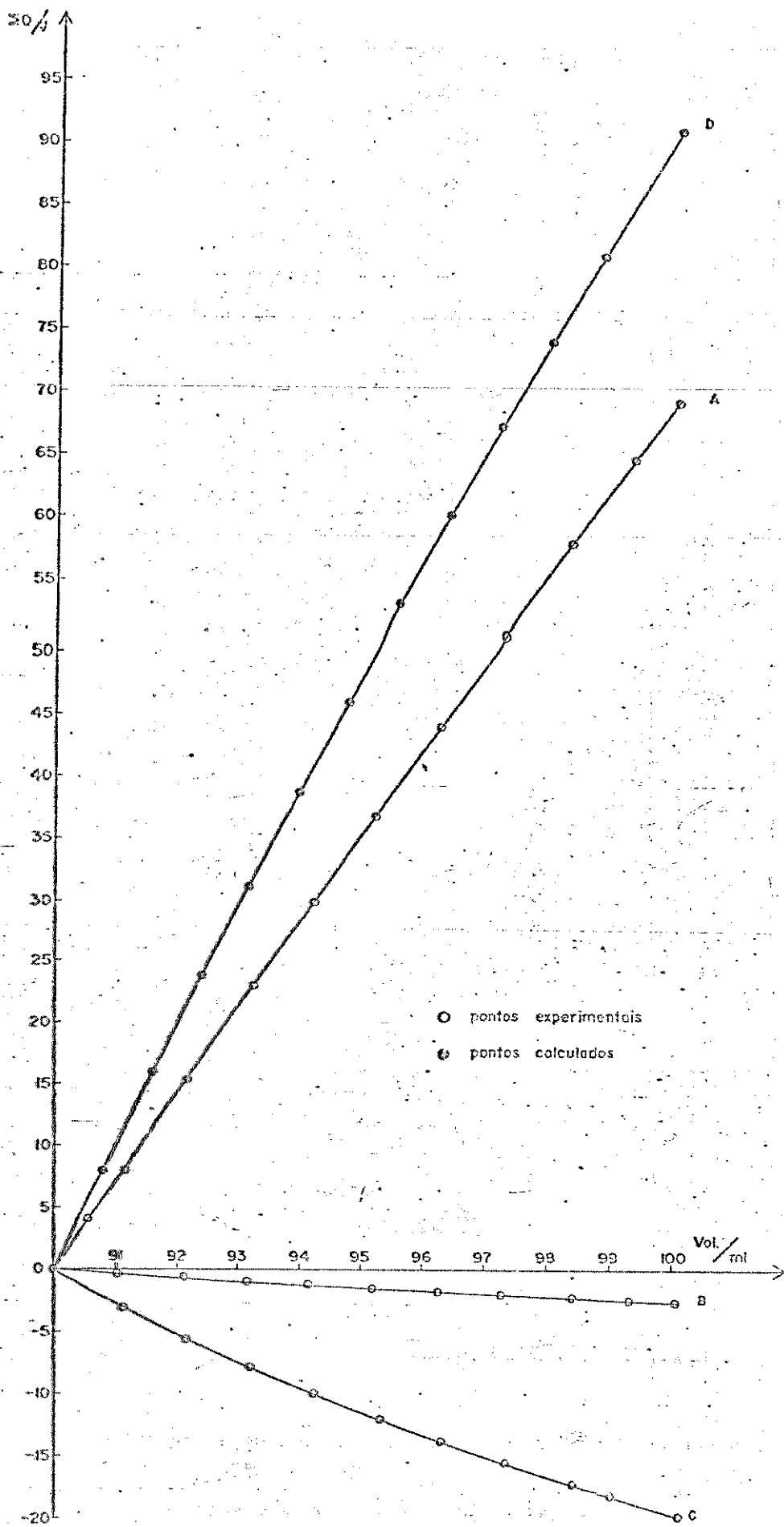


Fig. 59 - Titulação calorimétrica de Lu^{+3} $5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ com Cl^- $3,6 \times 10^{-1} \text{M}$ em DMA

8.2. Diagramas de blocos dos programas

DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROGRAMA DE CALCULO DO PRIMEIRO EQUILÍBRIO

$$A = K_1$$

$$B = \left[\left(\frac{n_1}{V_{(1)}} \frac{V_{(1)} - V_0}{V_{(1)}} [X]_0 \right) K_1 + 1 \right]$$

$$C = [X]_0 \frac{V_{(1)} - V_0}{V_{(1)}}$$

BALANÇO DE MATERIAL (B.M.)

$$\text{ABS} \left[[X]_n + [\text{Ln} X]_{(1)} - [X]_0 \frac{V_{(1)} - V_0}{V_{(1)}} \right] - \left[[X]_0 \frac{V_{(1)} - V_0}{V_{(1)}} + 0,005 \right]$$

LI = K_1 = limite inferior
 passo = variação de K_1
 LS = limite superior

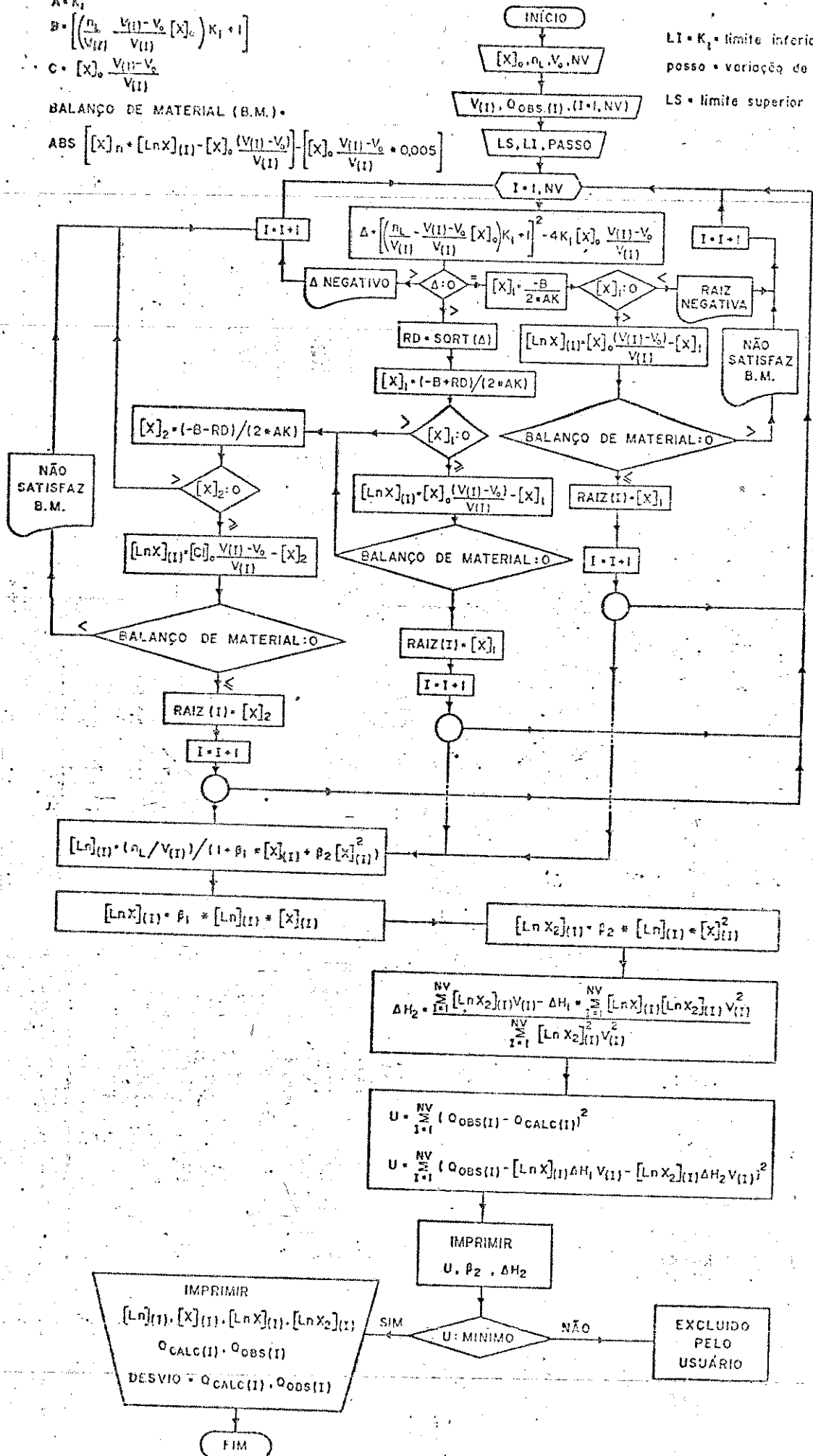


DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROGRAMA DE CALCULO DO SEGUNDO EQUILÍBRIO

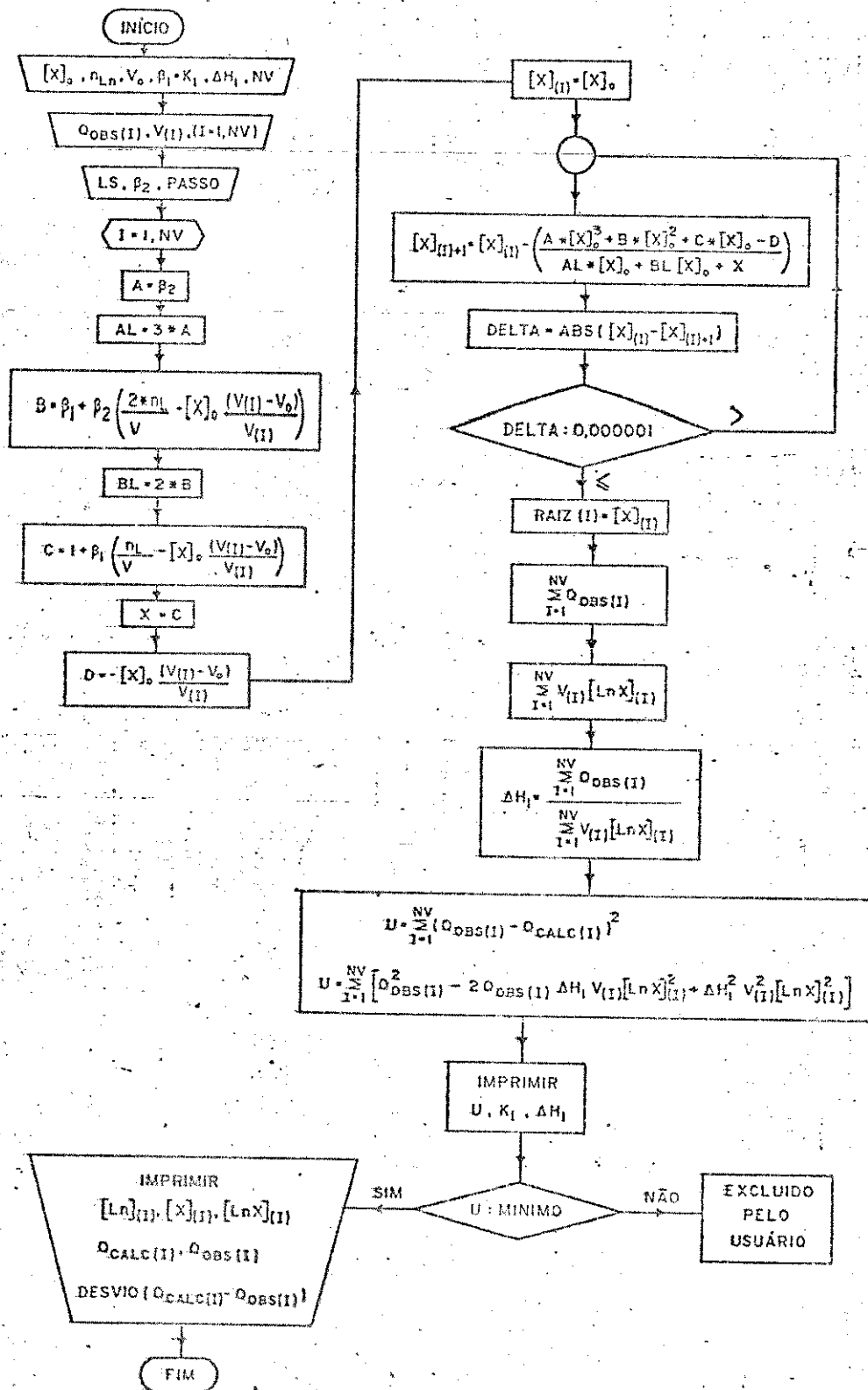
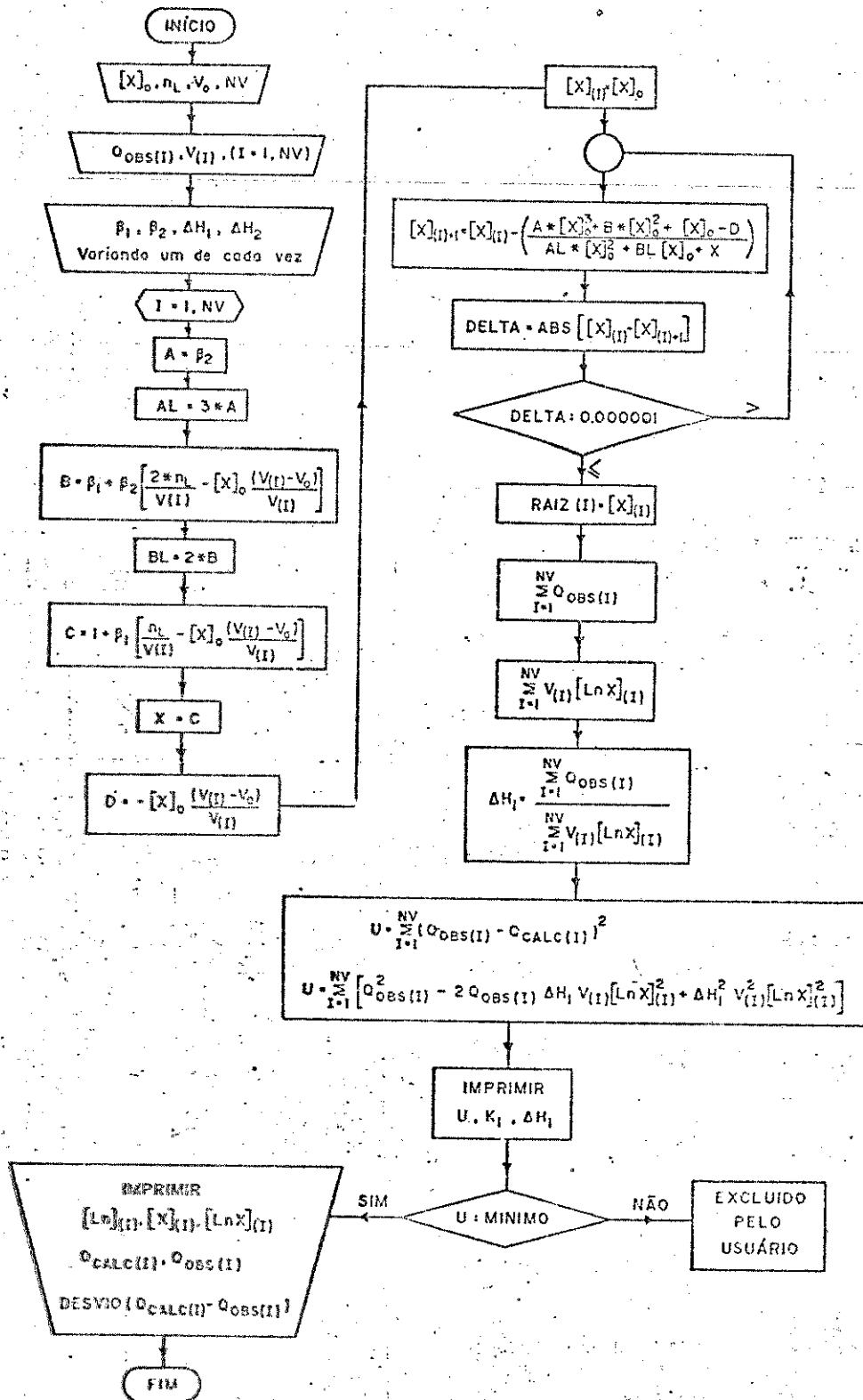


DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROGRAMA DE AJUSTE FINAL




```

.TY TIT02.F4
DIMENSION VLME(50),QCALC(50),Q(50),RAIZ(50),L(50),LX(50),LX2(50)
I=DESVIO(50),MAT(10,2)
REAL L,MAT,LX,LX2,LS,NL
TYPE 1
1   FORMAT(5X,'ENTRE COM OS VALORES DE:',/,5X,
1'NV, NL, CX0, V0, BETA1, DELHI.',/,5X,
1'OS VALORES DEVEM SER DADOS NESTA ORDEM.',/,5X,
1'UM VALOR POR LINHA.')
ACCEPT 2,NV, NL, CX0, V0,BETA1,DELHI
2   FORMAT(6)
TYPE 3
3   FORMAT(//,5X,'ENTRE COM OS VOLUMES E OS CALORES.',/,5X,
1'DOIS EM CADA LINHA: VOLUME,ESPACO,Q.')
ACCEPT 4,(VLME(I),Q(I),I=1,NV)
4   FORMAT(2G)
TYPE 5
5   FORMAT(///,5X,'ENTRE COM O LIMITE SUPERIOR, BETA2 E O
1PASSO(UM POR LINHA)',/,5X,/,
1'OBS: AO TERMINO DO CALCULO DE CADA DELTA2 E U.',/,5X,
1'DEVERA SER BATIDO:',/,5X,
1'0 - CASO SE DESEJE CONTINUAR COM O MESMO INTERVALO:',/,5X,
1'1 - CASO SE DESEJE OS VALORES DE: X,L,LX,LX2,QCALC,DESVIO',/,5X,
1'2 - CASO SE DESEJE MUDAR O INTERVALO.')
ACCEPT 6,LS,BETA2,PASSO
6   FORMAT(6)
IP=0
500  A=BETA2
IP=IP+1
CA2=BETA2/BETA1
MAT(IP,1)=ALOG(CA2)
AL=3*A
DO 100 I=1,NV
B=BETA1+BETA2*(2*NL/VLME(I)-(CX0*(VLME(I)-V0))/VLME(I))
BL=2*B
C=1+BETA1*(NL/VLME(I)-(CX0*(VLME(I)-V0))/VLME(I))
CL=C
D=CX0*(VLME(I)-V0)/VLME(I)
X=CX0
501  X0=X
X=X0-(A*X0**3+B*X0**2+C*X0-D)/(AL*X0**2+BL*X0+CL)
DELTA=ABS(X0-X)
IF(DELTA.GE.0.000001) GO TO 501
RAIZ(I)=X
L(I)=(NL/VLME(I))/(1+BETA1*RAIZ(I)+BETA2*RAIZ(I)**2)
LX(I)=BETA1*L(I)*RAIZ(I)
LX2(I)=BETA2*L(I)*RAIZ(I)**2
100  CONTINUE
SOMA1=0.0
SOMA2=0.0
SOMA3=0.0
DO 200 I=1,NV
SOMA1=SOMA1+Q(I)*LX2(I)*VLME(I)
SOMA2=SOMA2+LX(I)*LX2(I)*VLME(I)**2
200  SOMA3=SOMA3+LX2(I)**2*VLME(I)**2
DELH2=(SOMA1-DELHI*SOMA2)/SOMA3
U=0.0
DO 300 I=1,NV
QCALC(I)=LX(I)*VLME(I)*DELH1+LX2(I)*VLME(I)*DELH2
DESVIO(I)=Q(I)-QCALC(I)
U=U+(Q(I)-QCALC(I))**2
MAT(IP,2)=ALOG(U)
TYPE 7,U,BETA2,DELH2
7   FORMAT(//,5X,'U= ',G,/,5X,'BETA2= ',G,/,5X,'DELTA2= ',G)
ACCEPT 8,IASK
8   FORMAT(6)
IF(IASK-1)50,51,52
50  BETA2=BETA2+PASSO
IF(BETA2.LT.LS) GO TO 500
TYPE 10
10  FORMAT(///,5X,'FOI ATINGIDO O FIM DO INTERVALO DADO',/,5X,
1'ENTRE COM:',/,5X,
1'2- CASO SE DESEJE EXECUTAR COM NOVO INTERVALO',/,5X,
1'3- CASO SE DESEJE TERMINAR A EXECUCAO')
ACCEPT 11,IASK2
11  FORMAT(6)
IF(IASK2.EQ.2) GO TO 54
GO TO 1000
TYPE 13
13  FORMAT(///,10X,'RAIZ',10X,'L',10X,'LX',10X,'LX2',10X,'QCALC')
TYPE 12,(RAIZ(I),L(I),LX(I),LX2(I),QCALC(I),I=1,NV)
12  FORMAT(5G)
TYPE 18
18  FORMAT(///,10X,'DESVIO')
TYPE 17,(DESVIO(J),J=1,NV)
17  FORMAT(6)
GO TO 50
TYPE 14
14  FORMAT(///,5X,'ENTRE COM NOVOS VALORES DE:',/,5X,
1'LS,BETA2,PASSO.(UM POR LINHA)')
ACCEPT 15,LS,BETA2,PASSO
15  FORMAT(6)
GO TO 500
1000 CALL BRNF(1,MAT,IP,2720,1)
CALL EXIT
END

```

```

TY A.US.F4
DIMENSION VLME(50),DESVID(50),Q(50),RAIZ(50),L(50),LX(50),LX2(50)
1,DCALC(50),MAT(10,2)
REAL LX,MAT,LX2,NL,L,K2
TYPE 1
1  FORMAT(5X,'ENTRE COM OS VALORES DE: ',/,5X,
1'NV,NL,CX0,V0 ',/,5X,'UM POR LINHA.')
ACCEPT 2,NV,NL,CX0,V0
2  FORMAT(G)
TYPE 3
3  FORMAT(///,5X,'ENTRE COM OS VOLUMES E CALORES, ',/,5X,
1'DOIS POR LINHA: VOLUME ESPACO Q.')
ACCEPT 4,(VLME(1),Q(1),I=1,NV)
4  FORMAT(2G)
TYPE 7
7  FORMAT(///,5X,20BS: 60 TERMINO DO CALCULO DE CADA U, ',/,5X,
1'DEVE SER MATIDO: ',/,5X,
1'0 - CASO SE DESEJE ENTRAR COM NOVOS VALORES',/,5X,
1'1 - CASO SE DESEJE OS VALORES DE U, BETA1, BETA2, DELTAH1
1' E DELTAH2',/))
100 TYPE 5
5  FORMAT(///,5X,'ENTRE COM OS VALORES DE: ',/,5X,
1'BETA1,BETA2,DELTAH1,DELTAH2.',/,5X,
1'UM POR LINHA.')
ACCEPT 6,BETA1,BETA2,DELTAH1,DELTAH2
6  FORMAT(G)
IP=0
IP=IP+1
K2=BETA2/BETA1
MAT(IP,2)=ALOG(K2)
A=BETA2
AL=3*A
DO 200 I=1,NV
B=BETA1+BETA2*(2*NL/VLME(I)-(CX0*(VLME(I)-V0))/VLME(I))
BL=2*B
C=1+BETA1*(NL/VLME(I)-(CX0*(VLME(I)-V0))/VLME(I))
CL=C
D=CX0*(VLME(I)-V0)/VLME(I)
X=CX0
500 X=X0-(A*X0**3+B*X0**2+C*X0-D)/(AL*X0**2+BL*X0+CL)
DELTA=ABS(X0-X)
IF(DELTA.GT.0.000001) GO TO 500
RAIZ(I)=X
L(I)=(NL/VLME(I))/(1+BETA1*RAIZ(I)+BETA2*RAIZ(I)**2)
LX(I)=BETA1*L(I)*RAIZ(I)
LX2(I)=BETA2*L(I)*RAIZ(I)**2
200 CONTINUE
U=0.0
DO 400 I=1,NV
DCALC(I)=LX(I)*VLME(I)*DELTAH1+LX2(I)*VLME(I)*DELTAH2
DESVID(I)=Q(I)-DCALC(I)
400 U=U+(Q(I)-DCALC(I))**2
MAT(IP,2)=ALOG(U)
TYPE 9,U
9  FORMAT(///,5X,'U= ',G)
ACCEPT 10,IASK
10  FORMAT(G)
IF(IASK.EQ.0) GO TO 100
TYPE 11,U,BETA1,BETA2,DELTAH1,DELTAH2
11  FORMAT(5X,'U',10X,'BETA1',10X,'BETA2',10X,'DELTAH1',10X,'DELTAH2',
1/,5B)
TYPE 13
13  FORMAT(///,10X,'RAIZ',10X,'L',10X,'LX',10X,'LX2',10X,'DCALC')
TYPE 14,(RAIZ(I),L(I),LX(I),LX2(I),DCALC(I),I=1,NV)
14  FORMAT(5B)
TYPE 15
15  FORMAT(///,20X,'RESVID')
TYPE 16,(DESVID(J),J=1,NV)
16  FORMAT(6(2X,5B,/)
CALL GRAP(1,MAT,IP,2,20,1)
CALL EXIT
END

```

V - BIBLIOGRAFIA

1. T.Moeller and P.A.Zimmerman, J.Am.Chem.Soc., 75, 3940(1953).
2. T.Moeller and G.W.Cullen, J.Inorg.Nucl.Chem.,10,148 (1959).
3. T.Moeller and V.Galasy, J.Inorg.Nucl.Chem., 12, 259 (1960).
4. P.Krumholz, Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, vol 1, pg. 110.
5. P.Krumholz, Proceedings of the Sixth International Conference on Coordination Chemistry, Detroit, USA, (1961).
6. G.Vicentini and E. de Carvalho Filho, J. Inorg.Nucl.Chem., 28, 2987 (1966).
7. G.Vicentini and R.Najjar, J.Inorg.Nucl.Chem., 30, 2771(1968).
8. G.Vicentini and C.Aioldi, J.Inorg.Nucl.Chem.,33,1733 (1971).
9. G.Vicentini and C.Aioldi, An.Acad.Brasil.Ciênc., 42, 431 (1970).
10. T.Muniyappan and B.Anjaneyalu, Proc.Indian Acad.Sci., 45A, 412 (1957).
11. T.Muniyappan and B.Anjaneyalu, Current Sci.(India),26, 319 (1957).
12. A.M.El-Aggan, D.C.Bradley and W.Wardlow, J.Chem.Soc., 2092 (1958).
13. D.O.Johnston and J.B.Harrell Jr., J.Chem.Eng.Data, 11, 251 (1966)
14. G.R.Choppin and P.J.Unrein, J.Inorg.Nucl.Chem.,25,387 (1963).
15. G.R.Choppin, Pure Appl.Chem., 27, 23 (1971).
16. G.R.Choppin, D.E.Henrie and K.Buys, Inorg.Chem., 5,1743(1966).
17. G.R.Choppin and W.F.Strazik, Inorg.Chem., 4, 1250 (1965).
18. K.Bukietynska and G.R.Choppin, J.Chem.Phys., 52, 2875 (1970).
19. J.B.Walker and G.R.Choppin, Lanthanides-Actinides Chemistry. Advances in Chemistry Series, 71, 127 (1967).
20. P.A.Baisen, G.R.Choppin and W.F.Kinard, J.Inorg.Nucl.Chem., 34, 2029 (1972).

21. R. Stampfli and G.R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 205 (1972).
22. R.G. de Carvalho and G.R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 737 (1967).
23. G.R. Choppin and S.L. Bertha, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1309 (1973).
24. G.R. Choppin and A.J. Graffeo, *Inorg. Chem.*, 4, 1254 (1965).
25. G.R. Choppin and D.D. Ensor, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1227 (1977).
26. F.J.C. Rossotti, *Modern Coordination Chemistry*, Interscience, New York (1960).
27. D.G. Karraker, *Inorg. Chem.*, 7, 473 (1968).
28. S. Ahrland, *Proc. 3rd. Symp. Coord. Chem. (Debrecen)*, Akademiai Kiado: Budapest (1970).
29. I. Abrahamer and Y. Marcus, *Inorg. Chem.*, 6, 2103 (1967).
30. J. Rueber and D. Fiat, *J. Chem. Phys.*, 51, 4909 (1969); 51, 4918 (1969).
31. N. Moulin, M. Hussonnois, L. Brilhard and R. Guillaumont, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 2521 (1975).
32. J.L. Ryan and C.K. Jørgensen, *J. Phys. Chem.*, 70, 2845 (1966).
33. C.K. Jørgensen, *Mol. Phys.*, 5, 271 (1962).
34. I. Abrahamer and Y. Marcus, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1563 (1968).
35. J.C. Barnes, *J. Chem. Soc.*, 3880 (1964).
36. G. Degischer and G.R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 2823 (1972).
37. J.E. Powell, J.L. Farrell, W.F.S. Neillie and R. Russel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 2223 (1968).
38. J.E. Powell and D.K. Johnson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 3586 (1971).
39. R. Roulet, J. Fenz and T. Vu Duc, *Helv. Chim. Acta*, 53, 1876 (1970).
40. J.M. Peacock and J.C. James, *J. Chem. Soc.*, 2233 (1951).
41. T.F. Gritmon, M.P. Goedken and G.R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 2021 (1977).
42. P.A. Baisen, G.R. Choppin and B.B. Garrett, *Inorg. Chem.*, 16, 1367 (1977).

43. G.R.Choppin, A.Dadgar and R.Stampfli, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 35, 875 (1973).
44. I.Grenthe, *Acta.Chem.Scand.*, 18, 283 (1964).
45. I.Dellien, *Acta.Chem.Scand.*, 27, 733 (1973).
46. R.Stampfli and G.R.Choppin, *J.Coord.Chem.*, 1, 173 (1971).
47. D.L.Campbell and T.Moeller, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 32, 945 (1970).
48. A.Dadgar and G.R.Choppin, *J.Coord.Chem.*, 1, 179 (1971).
49. I.Dellien and L.Malmsten, *Acta.Chem.Scand.*, 27, 2877 (1973).
50. I.Dellien, I.Grenthe and G.Hessler, *Acta.Chem.Scand.*, 27, 2431 (1973).
51. I.Grenthe, G.Hessler and H.Ots, *Acta.Chem.Scand.*, 27, 2543 (1973).
52. H.Ots, *Acta.Chem.Scand.*, 27, 3351 (1973).
53. H.Ots, *Acta.Chem.Scand.*, 27, 2344 (1973).
54. I.Grenthe, *Acta.Chem.Scand.*, 17, 2487 (1963).
55. I.Grenthe, *Acta.Chem.Scand.*, 18, 293 (1964).
56. I.Grenthe and G.Gårdhammar, *Acta.Chem.Scand.*, A28, 125 (1974).
57. J.H.Forsberg and T.Moeller, *Inorg.Chem.*, 4, 889 (1969).
58. J.L.Mackey, J.E.Powell and F.H.Spedding, *J.Am.Chem.Soc.*, 84, 2047 (1962).
59. P.L.E. de la Praudiere and L.A.Staveley, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 26, 1743 (1964).
60. L.A.Staveley, D.R.Markham and M.R.Jones, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 30, 231 (1968).
61. L.Kullberg and G.R.Choppin, *Inorg.Chem.*, 16, 2926 (1977).
62. Y.Hasegawa and G.R.Choppin, *Inorg.Chem.*, 16, 2931 (1977).
63. R.M.Izatt, J.D.Lamb and J.J.Christensen, *J.Am.Chem.Soc.*, 8344 (1977).
64. G.Schwarzenbach, *Pure Appl.Chem.*, 24, 307 (1970).
65. L.S.Smith Jr. and D.L.Wertz, *J.Am.Chem.Soc.*, 97, 2365 (1975).
66. L.S.Smith Jr., D.C.McCain and D.L.Wertz, *J.Am.Chem.Soc.*, 98, 5125 (1976).

67. M.L.Steele and D.L.Wertz, *Inorg.Chem.*, 16, 1225 (1977).
68. T.Moeller and G.Vicentini, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 27, 1947(1965).
69. C.Airoldi and G.Vicentini, *An.Acad.Brasil.Ciênc.*, 44, 427 (1972).
70. V.Gutmann, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Springer-Verlag, New York (1968).
71. G.Vicentini and F.A.Araujo, *An.Acad.Brasil.Ciênc.*, 4,49(1977).
72. C.D.Schmulbach and R.S.Drago, *J.Am.Chem.Soc.*, 82, 4484 (1960).
73. T.Moeller and G.Vicentini, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 27,1477 (1965).
74. C.Airoldi, Tese de Doutorado, Unicamp, 1970.
75. W.F.Koch, D.L.Biggs and H.Diehl, *Talanta*, 22, 637 (1975).
76. J.J.Christensen, J.Ruckman, D.J.Eatough and R.M.Izatt, *Thermochimica Acta.*, 3, 203 (1972).
77. D.J.Eatough, J.J.Christensen and R.M.Izatt, *Thermochimica Acta.*, 3, 219 (1972); 3, 233 (1972).
78. R.A.Jorge, Tese de Mestrado, Unicamp, 1977.
79. M.Tubino, Tese de Mestrado, Unicamp, 1975.
80. Manual do Sistema Calorimétrico LKB-8700, LKB Produkter A.B. Bromma Suécia.
81. I.Wadsø, *Science Tools, The LKB Instruments Journal* 13, 33-39 (1966).
82. S.R.Gunn, *J.Chem.Thermodynamics*, 3, 19-34 (1971).
83. I.Grenthe, H.Ots and O.Ginstrup, *Acta.Chem.Scand.*, 24, 1067 (1970).
84. G.Öjelund and I.Wadsø, *Acta.Chem.Scand.*, 22, 2691 (1968).
85. L.Nelander, *Acta.Chem.Scand.*, 18, 973 (1964).
86. J.D.Hill, G.Öjelund, I.Wadsø. *J.Chem.Term.*, 1, 111 (1969).
87. J.M.Sturtevant, *J.Am.Chem.Soc.*, 77, 1495 (1955).
88. S.P.Datta, A.K.Grzybowski, B.A.Weston, *J.Chem.Soc.*, 792(1963).
89. R.G.Bates, H.B.Hetzer, *J.Phys.Chem.*, 65, 667 (1961).
90. Woodhead, Paabo, Robinson and Bates, *J.Res.Natl.Bur.Stand.*, 69A, 263 (1965).

91. S.A. Bernhard, *J. Biol. Chem.*, 218, 961 (1956).
92. J.J. Christensen, D.P. Wrathall and R.M. Izatt, *Anal. Chem.*, 40, 175 (1968).
93. R.G. Bates and G.D. Pinching, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 43, 519 (1949).
94. D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, Z. Harlow, S.M. Bailey and R.H. Schumm "Technical Note 270-1. National Bureau of Standards, Washington, D.C. 1968.
95. H.A.O. Hill and P. Day "Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry", (Cap. 11, J.J. Christensen and R.M. Izatt), Interscience Publishers, 1968.
96. T.F. Bolles and R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 5015 (1965).
97. J. Jordan, "Treatise on Analytical Chemistry", Part I, Interscience New York, cap. 86
98. S. Ahrland e E. Avsar, *Acta. Chim. Scand.*, A29, 881 (1975).
99. M.L. McGlashan, "Chemical Thermodynamics" vol. 1, A specialist Periodical Report, M.L. McGlashan (ed.), The Chemical Society, London (1973).
100. Cecil E. Vanderzee, *Pure Appl. Chem.*, 47, 245 (1976).
101. J.N. Butler, "Ionic Equilibrium-a mathematical approach", Addison-Wesley Publishing Company, Reading (Mass), 1964.
102. A.K. Covington e T. Dickinson (ed.) "Physical Chemistry of Organic Solvent Systems", Plenum Press, London, 1973.
103. J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1675 (1937).
104. W.E. Dasselnt, "Inorganic Energetics" Penguin Books Ltd. 1970.
105. E. Güntelberg, *Z. Phys. Chem.*, 123, 199 (1926).
106. P.M. Herceg and J. Fischer, *Acta Cryst.*, B30, 1289 (1974)
107. G.L. Squires, "Practical Physics", p. 36, McGraw-Hill, London (1968).
108. D.P. Shoemaker e C.W. Garland "Experiments in Physical Chemistry" MacGraw-Hill, USA (1967).
109. U. Mayer, *Pure Appl. Chem.*, 41, 291 (1975).

110. R.Alexander, A.J.Parker, J.H.Sharp e W.E.Waghorne, J.Am.Chem. Soc., 94, 1148 (1972).
111. R.C.Paul, J.S.Banait e S.P.Narula, Aust.J.Chem., 28, 321-326 (1975).
112. R.Alexander, D.A.Owensby, A.J.Parker e W.E.Waghorne, Aust.J. Chem., 27, 933-4 (1974).
113. U.Mayer, Coord.Chem.Rev., 21, 159-179 (1976).
114. S.Ahrland, Helv.Chim.Acta., 50, 306 (1967).
115. S.Ahrland, Structure and Bonding, 15, 167 (1973).
116. J.E.Prue, J.Chem.Ed., 46, 12 (1969).
117. G.R.Leader e J.Gormley, J.Am.Chem.Soc., 73, 5731 (1951).
118. C.K.Jørgensen e B.R.JUDD, Mol. Physics, 8, 281 (1964).
119. D.G.Karraker, J.Chem.Ed., 47, 424 (1970).
120. J.H.Forsberg, "Observations on the Rare Earths". Studies of Ethylenediamine complexes of the lanthanide ions". Tese de Ph.D. University of Illinois, 1968.
121. C.Airoidi, comunicação pessoal.
122. L.R.Morss. Chem. Rev., 76, 827 (1976).
123. D.A.Johnson, J.Chem.Soc.Dalton Transactions 1671-1675 (1974).
124. T.Moeller, "The Chemistry of the Lanthanides", Pergamon texts in Inorganic Chemistry 26, Pergamon Press, 1973.
125. R.M.Izatt, J.D.Lamb e J.J.Christensen, J.Am.Chem.Soc., 99, 8344 (1977).
126. L.J.Nugent, J.L.Burnett and L.R.Morss, J.Chem.Thermodynamics 5, 665 (1973).
127. F.David, K.Samhoon, R.Guillaumont and N.Edelstein, J.Inorg. Nucl.Chem., 40, 69 (1978).