



INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DOS MONOAZOTETO
COMPLEXOS DE Co(II) E La(III) EM SOLUÇÃO AQUOSA

Edison Stein

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo E.S. Godinho

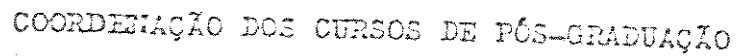
CAMPINAS

1977

UNICAMP

St34e

A meus pais
pelo apoio e compreensão
durante toda minha vida.



2113

Data proposta para a Defesa: 27/10/77

assinatura do aluno

AGRADECOS:

À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, na pessoa do Prof. Dr. Giuseppe Cilento e do Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas, pelas facilidades concedidas, sem as quais este trabalho não poderia ser realizado.

Ao saudoso Prof. Dr. Jayr de Paiva Campello, pela oportunidade de fazer parte do corpo docente da Unicamp.

Ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas, pelas sugestões dadas no estudo calorimétrico do sistema Co(II)-Azoteto.

À Luiz Manoel Aleixo, pelas sugestões nas medidas espectrofotométricas.

Aos colegas e amigos do Instituto de Química, que direta ou indiretamente contribuíram na elaboração deste trabalho.

À FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos), pelo apoio financeiro.

Em especial

Ao Prof. Dr. Oswaldo E. S. Godinho

Orientador e amigo.

SÍMBOLOS UTILIZADOS

- C_M - concentração molar total do metal M.
- A - concentração molar total do ligante N_3^- .
- H - concentração molar total de ácido perclórico.
- h - concentração molar de ions H^+ no equilíbrio.
- a - concentração molar de ligante livre.
- $\bar{n}$ - número médio de ligante.
- A' - absorbância devido à espécie CoN_3^+ .
- ϵ - absortividade molar da espécie CoN_3^+ .
- K_a - constante de dissociação do ácido azotídrico.
- β - constante de formação da espécie $MN_3^{(n-1)+}$ formada entre os ions M^{n+} e N_3^- .
- ΔH - variação de entalpia.
- ΔG - variação de energia livre.
- ΔS - variação de entropia.
- r - resistência.
- i - intensidade de corrente.
- T - temperatura absoluta.
- R - constante universal dos gases.
- E - força eletromotriz da cela.
- E° - força eletromotriz padrão da cela.
- I - força iônica.

I N D I C E

	página
I- - INTRODUÇÃO.....	1
I-1- - Considerações gerais sobre constante de equilíbrio.....	2
II- - ALGUNS MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE.....	5
III- - MÉTODO POTENCIOMÉTRICO.....	7
IV- - PARTE EXPERIMENTAL.....	10
IV-1- - Sistema de medidas.....	10
IV-2- - Determinação de E_j e k	11
IV-3- - Determinação da constante de dissociação do ácido azotídrico.....	12
IV-3-1- - Resultados obtidos.....	15
V- - DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE DO MONOAZOTETO COMPLEXO DE COBALTO (II).....	19
V-1- - Cálculos.....	20
V-2- - Resultados obtidos.....	23
VI- - DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO DA ESPÉCIE CoN_3^+ A PARTIR DE SEUS IONS EM SOLUÇÃO....	30
VII- - ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DA ESPÉCIE LaN_3^{2+}	37
VII-1- - Determinação da constante de formação do monoazoteto complexo LaN_3^{2+}	37
VII-1-1- - Resultados.....	38
VII-1-2- - Outras medidas potenciométricas.....	44
VII-1-2-1- Cálculos.....	48
VII-1-2-2- Resultados obtidos.....	48

	página
VIII- - ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA ESPÉCIE LaN_3^{2+} ..	51
VIII-1- - Recálculo da constante de formação do comple- xo CoN_3^+	53
VIII-2- - Determinação da constante de formação da espé- cie LaN_3^{2+} , usando CoN_3^+ como complexo auxiliar	56
IX- - DETALHES EXPERIMENTAIS.....	61
X- - SUMÁRIO.....	64
XI- - BIBLIOGRAFIA.....	65

I- INTRODUÇÃO

A finalidade principal desta tese consiste na tentativa de aplicação da técnica potenciométrica, no estudo do sistema lantânio(III) - azoteto em solução aquosa.

Em primeiro lugar, redeterminamos a constante de dissociação do ácido azotídrico em força iônica 1,0M e a 25 °C, para testar nosso sistema de medidas. Em seguida, determinamos a constante de formação do complexo CoN_3^+ nas mesmas condições de força iônica e temperatura em que esta constante foi anteriormente determinada por via espectrofotométrica, a fim de compararmos os dados obtidos pelos dois diferentes métodos. Utilizamos-nos da técnica calorimétrica, fazendo-se uma tentativa para a determinação da entalpia de formação do complexo CoN_3^+ , através da calorimetria clássica.

Fizemos um estudo do sistema La(III)-Azoteto, - ainda não conhecido, onde a constante de formação do complexo LaN_3^{2+} foi determinada empregando-se o método da titulação potenciométrica e um método em que a constante é calculada para cada ponto individual.

Finalmente, confirmamos a formação do complexo LaN_3^{2+} por via espectrofotométrica, e determinamos sua constante de estabilidade, utilizando a espécie CoN_3^+ como complexo auxiliar. Os resultados encontrados através das três maneiras - concordam razoavelmente.

I-1- CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Quando falamos de constantes de formação de complexos em solução, geralmente nos referimos a quociente de atividades, ou seja, a constante de estabilidade termodinâmica, que independe do meio iônico, ou então, de quociente de concentrações, também chamada de constante de estabilidade estequiométrica, que é válida somente numa solução de uma dada composição (1). Se a determinação do quociente de concentração for feita em presença de grande excesso de eletrólito, pode-se admitir que o coeficiente de atividade seja independente das concentrações das espécies reagentes, dependendo somente da natureza e concentração deste eletrólito suporte. As constantes de estabilidade estequiométricas obtidas sob estas condições são quantidades termodinâmicas que se referem a um estado padrão, onde todos os coeficientes de atividades são unitários para a concentração zero das espécies reagentes. Entretanto, com referência ao uso convencional, o termo constante de estabilidade termodinâmica refere-se ao quociente de atividades (2). Qualquer comparação entre constante de estabilidade estequiométrica deve ser feita referindo-se aos valores obtidos na mesma temperatura e mesmo meio iônico.

Grossmann (3) aplicou pela primeira vez o princípio do meio iônico constante, no estudo do equilíbrio $Hg^{2+}-SCN^-$, - em soluções que continham nitrato de potássio em quantidades suficientes para manter a concentração total de ions potássio constante.

Vários trabalhos foram realizados substituindo-se, por exemplo, cations do meio pelo proton, para verificar as perturbações produzidas nos coeficientes de atividade e nos potenciais de junção líquida da cela galvânica. Biedermann e Sillén -

(4) ao estudarem o efeito da troca de Na^+ por H^+ ($0 - 0,6\text{M}$), em 3M NaClO_4 , concluíram que o potencial de junção líquida é função apenas da concentração de ions hidrogênio e os coeficientes de atividades dos ions positivos permanecem constantes, dentro dos erros experimentais. Zielen e Sullivan (5) mostraram que o produto $f_{\text{Fe}^{3+}} \cdot f_{\text{Fe}^{2+}}^{-1} \cdot f_{\text{H}^+}^{-1}$ em 2M NaClO_4 permanece constante, dentro de $0,002$ unidades (correspondente a $0,1 \text{ mV}$), quando Na^+ é substituído pelos ions H^+ no intervalo de concentração de $0,16$ a $1,9\text{M}$. Zielen e Cohen (6) constataram que em solução alcalina o sistema $\text{NpO}_5^{3-}/\text{NpO}_4^{2-}$ não apresentava uma apreciável mudança no produto $f_{\text{NpO}_4^{2-}} \cdot f_{\text{OH}^-} \cdot f_{\text{NpO}_5^{3-}}$, trocando-se ions ClO_4^- por OH^- . Assim, tem-se demonstrado experimentalmente que o coeficiente de atividade se mantém constante, sem introduzir-se erros significativos, desde que não se substitua nas reações mais de 10% (7) dos ions do meio. Segundo Rossotti (8), onde a variação da concentração do proton é acentuada, é aconselhável usar-se LiClO_4 , em virtude da semelhança entre os ions Li^+ e H^+ e da baixa tendência complexante dos ions ClO_4^- . O uso de concentrações elevadas de eletrólito suporte está relacionado com as menores inclinações obtidas na variação (linear) entre o potencial de junção e a concentração de ions hidrogênio (9).

Na aplicação do princípio do meio iônico inerte, pode-se utilizar força iônica formal, concentração equivalente total ou concentração do cation ou anion inerte (4). Existem algumas inconveniências em se trabalhar com o meio iônico constante, tais como: não há informação sobre a participação dos constituintes do meio nas espécies em estudo (10), isto é, as fórmulas das várias espécies nas reações incluem um número desconhecido de moléculas de água e dos ions do meio; as impurezas provenientes do eletrólito inerte, geralmente desprezíveis.

O propósito destas considerações é que nesta tese, quando falamos de constante de estabilidade estamos nos referindo à constante de estabilidade estequiométrica, e que portanto é válida para aquele meio iônico em que a mesma foi determinada. Nos casos estudados nesta tese utilizamos o perclorato de sódio como eletrólito suporte. As vantagens do uso deste sal estão na pequena tendência dos ions percloratos formar complexos com cations metálicos, assim como na pequena tendência dos ions sódio formar complexos com a maioria dos ligantes. Uma outra vantagem é a sua grande solubilidade em água.

Quanto aos métodos de cálculo de constante de estabilidade de complexos, atualmente existem muitos deles, desde resolução de equações sucessivas (12,13) ou aproximações sucessivas, métodos gráficos (1) e de ajustamento de curvas até métodos computacionais modernos (2). O método gráfico tem a vantagem sôbre os numéricos e até mesmo sôbre os computacionais, porque um número muito grande de informações podem ser considerados simultaneamente (11), podendo ser detectados, caso haja, erros sistemáticos experimentais cometidos durante a experiência, coisa que os métodos computacionais não permitem.

O próprio Sillén (10), recomenda o uso de dois métodos tão diferentes quanto possível para o cálculo das constantes de equilíbrio, para se evitar decepção.

II- ALGUNS MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE

As principais técnicas comumente usadas (14) para a determinação de constante de estabilidade são mostradas na tabela 1:

Tabela 1: Alguns métodos para a determinação de constante de estabilidade (14).

	Todas as espécies em solução homogênea	Pelo menos uma espécie distribuída entre duas fases
Resultados experimentais diretamente relacionados à concentração das espécies individuais	Análise clássica Potenciometria Polarografia Amperometria	Extração com solvente Solubilidade Pressão de vapor
Resultados dependem da concentração de mais de uma espécie, porém, em casos favoráveis o método pode fornecer concentrações simples	Espectrofotometria Cinética Calorimetria	Troca iônica
Resultados dependem sempre da concentração de duas ou mais espécies	Propriedades coligativas Condutividade	

Muitos dos métodos acima possuem aplicação restritas, como por exemplo, a análise química clássica, que somente pode ser usada em sistemas muito inertes. A utilização do método amperométrico e polarográfico, estão restritos à sistemas cujos íons metálicos podem ser reduzidos reversivelmente por um eletrodo go-

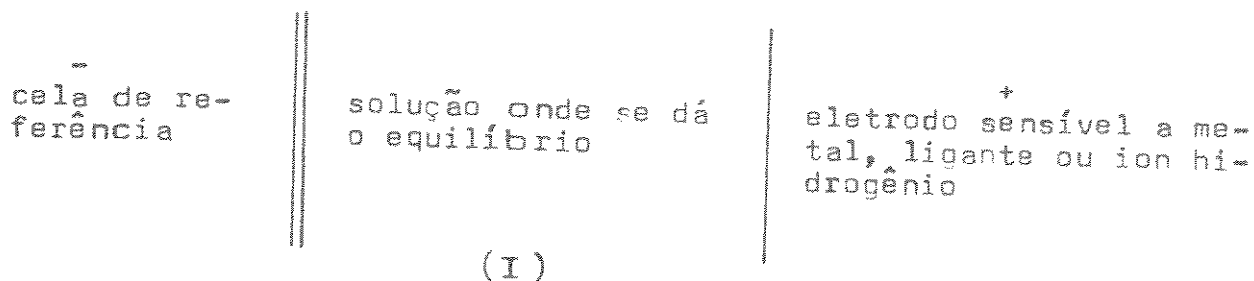
teigente de mercúrio, porém, esses sistemas podem ser melhores estudados potenciometricamente usando-se eletrodo de amálgama.

As medidas que dependem das concentrações de várias espécies são difíceis de interpretar. As propriedades coligativas, que dependem somente do número total de moles dos vários solutos presentes, podem ser interpretadas sem nenhuma dúvida em sistemas simples. Por outro lado, técnicas tais como espectrofotometria e troca iônica, podem levar a resultados duvidosos porque cada espécie contribui para aumentar o número de parâmetros necessários para descrever o sistema. A interpretação de medidas cinéticas é também complicada. As técnicas desta classe são frequentemente usadas em sistemas onde somente uma espécie contribui para a propriedade medida (8).

Entretanto, o método mais utilizado em determinação de constante de estabilidade é o potenciométrico, que será desenvolvido a seguir.

III- METODO POTENCIOMÉTRICO

O estudo potenciométrico de equilíbrios químicos -
é, em geral, feito em uma cela do seguinte tipo (8):



Os eletrodos metálicos ou de amálgama podem ser -
usados para a determinação de uma variedade de ions metálicos, -
principalmente os de amálgama, se empregados habilmente são mais sa-
tisfatórios, pois, são prontamente reversíveis desde que todos os
traços de oxigênio tenham sido excluídos. Alguns ligantes aniôni-
cos, tais como cloreto e sulfato, podem ser determinados direta-
mente com eletrodos de Ag/AgCl/Cl⁻. Todavia, com o emprego de ele-
trodos específicos (15) a série de anions e ions metálicos que po-
dem ser determinados se tornou maior, apesar de que um desenvolvi-
mento maior é necessário para que possam ser usados em trabalhos
muito precisos.

Os eletrodos que respondem aos ions hidrogênio são
muito mais usados do que aqueles que respondem aos ions metálicos
ou ligantes. O método potenciométrico que utiliza tais tipos de -
eletrodos, se baseia na técnica de medida indireta da concentra-
ção de ligante através da medida da concentração de ions hidrogê-
nio. O eletrodo de hidrogênio não é muito utilizado, exceto em -
trabalhos que requerem alta precisão, em virtude de suas respostas
extremamente lentas, não podendo ser usados na presença de substân-

cias que oxidam o hidrogênio ou envenenam a superfície catalítica do eletrodo. Por outro lado, apesar do eletrodo de quinidrona responder rapidamente a íons hidrogênio, possui restrições do meio - quanto ao uso. A maioria dos estudos de equilíbrio protônico são feitos com eletrodos de vidro. A f.e.m. da cela (I), que possui - um eletrodo de vidro na meia cela do lado direito é dada por:

$$E = E^{\circ} + RTF^{-1} \ln h + E_j \quad (1)$$

O termo E° será constante por um período de várias horas e inclui o potencial de meia cela do eletrodo de referência, o potencial padrão e assimétrico do eletrodo de vidro e o termo $-RTF^{-1} \ln \gamma_H$, tido como constante.

O termo E_j representa o potencial total de difusão gerado na junção líquida dentro da cela e seu valor será tão baixo quanto possível evitando-se gradientes de concentração. O mesmo meio iônico deve ser usado para as soluções das duas celas e a ponte salina, como na cela:

	Solução de referência		Solução teste	Eletrodo
-	$Ag^+ \quad 0,01M$		$H^+ \quad h \quad M$	do
$Ag(s)$	$ClO_4^- \quad 1,00M$	$NaClO_4 \quad 1,00M$	$Na^+ \quad (1-h)M$	de +
	$Na^+ \quad 0,99M$		$ClO_4^- \quad 1,00M$	Vidro

(II)

Quando queremos determinar o valor de h pela medida de f.e.m. da cela (II), temos que conhecer os valores de E° e E_j para substituir na equação 1, e desde que E° inclui o potencial assimétrico variável do eletrodo de vidro, devemos determinar seu

valor para cada série de medidas. Toda vez que se inicia uma investigação, o valor de $(E^0 + E_j)$ deve ser determinado para uma série de soluções onde h é conhecido. O valor de $(E^0 + E_j)$ é constante quando somente uma pequena porção de Na^+ é substituída por H^+ , o que indica que E_j é desprezível. Para um alto grau de substituição $(E^0 + E_j)$ não será mais constante, entretanto, a variação é linear, e os valores de E^0 e $k = E_j \cdot h^{-1}$ podem ser obtidos como a intersecção e declividade da reta, respectivamente, obtida da curva quando se toma $E - RTF^{-1} \ln H$ versus H . O valor de k depende somente do meio iônico, isto é, do solvente e da natureza e concentração do eletrólito, não sendo afetado pela presença do ion metálico e ligante, desde que o eletrólito suporte esteja presente em grande excesso. Uma vez tenha sido determinado o valor de k para um meio particular, o valor de E^0 pode ser determinado para cada série de medidas através da equação:

$$E^0 = E - RTF^{-1} \ln h - kh \quad (2)$$

Embora E^0 varie alguns décimos de milivolts de um dia para outro, grandes variações podem significar deterioração do eletrodo de vidro.

O valor de h na solução teste é obtida da medida da f.e.m. e dos valores de E^0 e k conhecidos através da equação 2. Nos casos onde as soluções possuem alta acidez e E_j não seja desprezível, obtem-se primeiramente um valor aproximado de h , fazendo-se $k = 0$, refinando-se posteriormente por meio de aproximações sucessivas.

IV- PARTE EXPERIMENTAL

IV-1- Sistema de Medidas

O sistema utilizado para as medidas de potenciais é mostrado na figura 1:

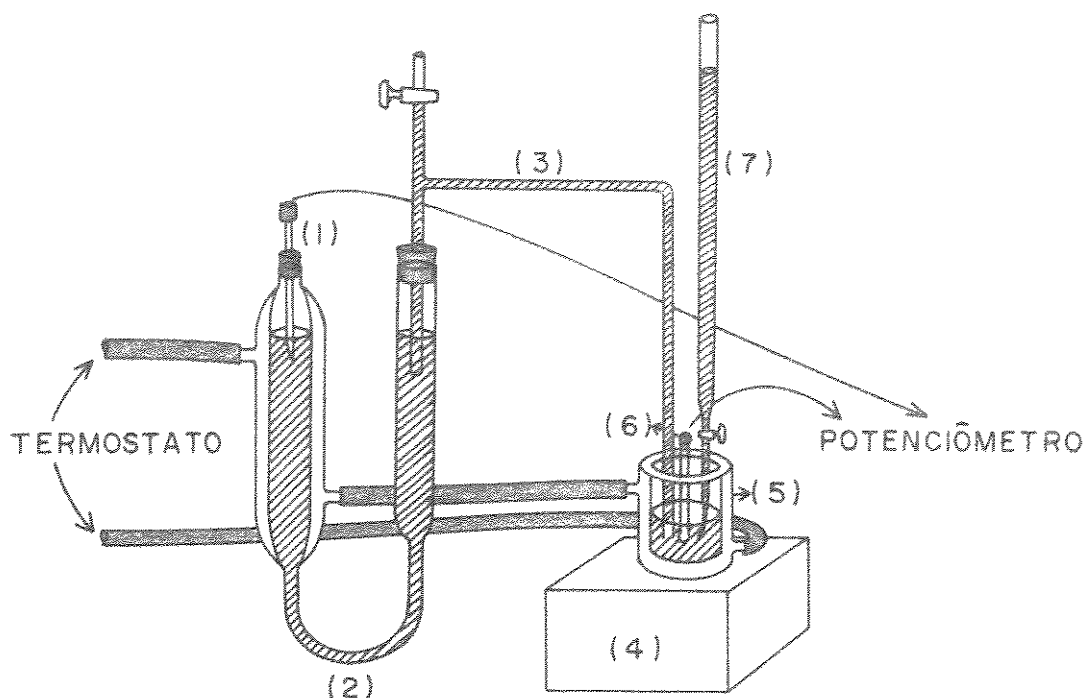


Fig.1: Sistema utilizado nas titulações potenciométricas.

- 1- Eletrodo de prata-cloreto de prata (eletrodo de referência)
- 2- Sistema contendo cloreto de sódio 0,025M/perclorato de sódio 0,975M
- 3- Ponte salina - 1,00M em perclorato de sódio
- 4- Agitador
- 5- Cella de titulação
- 6- Eletrodo de vidro (eletrodo indicador)
- 7- Bureta

A cela de titulação é construída com vidro grosso, fundo apropriado para agitador magnético, permitindo uma perfeita agitação, a qual era tampada com uma rolha de borracha com furos, onde eram introduzidos termômetro, ponte salina, eletrodo de vidro e buretas. Tanto a cela de titulação como o recipiente que continha a solução de cloreto de sódio/perclorato de sódio, eram envoltas por uma camisa de vidro por onde circulava água proveniente de um banho termostaticado, de modo a manter a temperatura constante e controlada.

IV-2- Determinação de E_j e k

A fim de testar o sistema por nós montado, fizemos uma série de medidas usando-se soluções de ácido perclórico com força iônica ajustada para 1,0M com perclorato de sódio cujas concentrações e respectivos valores de f.e.m. encontrados acham-se na tabela 2.

De acordo com a equação 2, colocando-se num gráfico $E - 59,16 \log H$ em função de H , obtem-se uma reta cujo coeficiente linear nos dá o valor de E^0 e cujo coeficiente angular fornece o valor de k . Esse gráfico é mostrado na figura 2.

A cela usada para as medidas de f.e.m. é a seguinte:

Eletrodo + de Vidro	H M HClO_4	1,00M NaClO_4	0,025M NaCl 0,975M NaClO_4	Ag, AgCl -
	NaClO_4 para $I=1,0M$			

Tabela 2: Dados referentes a determinação da relação entre E_j e concentração de ácido perclórico.

E (mV)	H (mM)	$59,16 \log H$	$(E^0 + E_j)$ (mV)
283,8	501,0	17,8	301,6
279,0	200,4	41,3	320,3
267,4	100,2	59,1	326,5
253,7	52,10	75,9	329,6
229,8	20,04	100,5	330,3
214,1	10,02	118,3	332,4

O valor de k obtido pelo coeficiente angular da figura 2 é $62,7 \text{ mV} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$, que está de acordo com os dados apresentados por Rossotti (1) que é $63 \text{ mV} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ e o valor de E^0 obtido por extrapolação é $333,0 \text{ mV}$. Consequentemente, o potencial de junção E_j , pode ser obtido pela equação

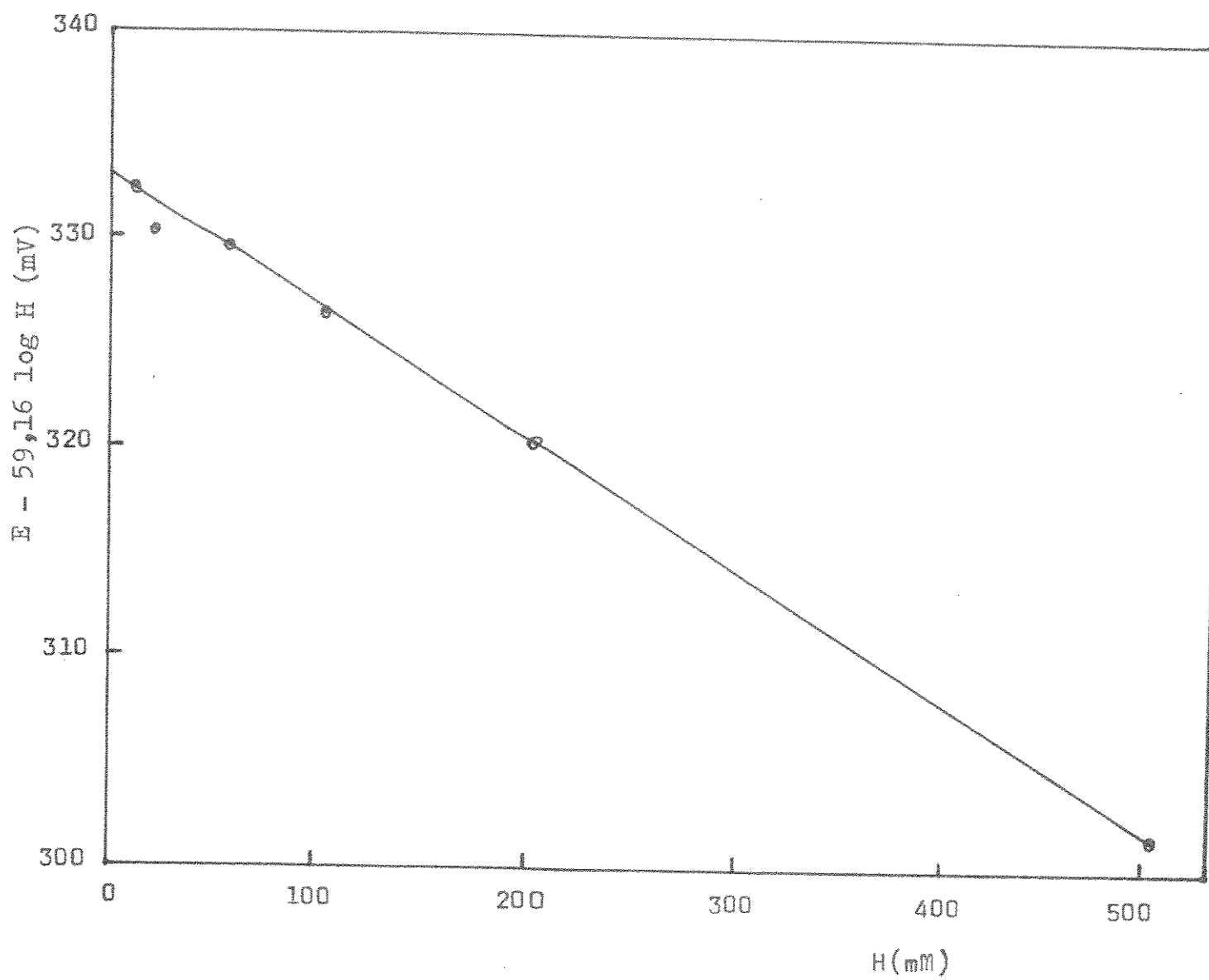
$$E_j = k \cdot h \quad (3)$$

Como daqui para frente usaremos uma solução $0,01 \text{ M}$ de ácido perclórico para determinar o valor de E^0 , o valor do potencial medido desta solução deve ser acrescido de $0,6 \text{ mV}$, que corresponde ao potencial de junção calculado pela equação 3.

IV-3- Determinação da Constante de Dissociação do Ácido Azotídrico.

Apesar da constante de dissociação do ácido azotídrico ter sido extensivamente estudada em várias forças iônicas e temperaturas (16-21), resolvemos estudá-la novamente para testar o sistema de medidas, devido ao fato que o sistema HN_3 é conveniente

Figura 2: Gráfico $E - 59,16 \log H$ em função de H , utilizado na determinação de k .



te para tal propósito.

O estudo foi feito à temperatura de 25°C e à força iônica 1,0M, as mesmas condições utilizadas por Ahrlund e Avsar - (20) e Maggio e Pellerito (21).

A cela usada para as medidas de f.e.m. foi a seguinte:

Eletrodo	H M HClO_4		0,025M NaCl	
+ de	A M NaN_3	1,00M		
Vidro	NaClO_4 para I = 1,0M	NaClO_4	0,975M NaClO_4	Ag, AgCl -

As medidas foram realizadas através de titulações com duas buretas que continham as soluções T_1 e T_2 e que eram adicionadas a 25,08 ml (V_0) de uma solução S dentro da cela, cuja composição damos abaixo:

S: 9,947 mM HClO_4 ; 990,2 mM NaClO_4

T_1 : 19,75 mM HClO_4 ; 978,0 mM NaClO_4

T_2 : 200,0 mM NaN_3 ; 803,8 mM NaClO_4

Um agitador magnético foi usado para obter homogeneização eficiente.

Antes de se iniciar a titulação, isto é, antes da adição de qualquer dos reagentes T_1 e T_2 das buretas ($V=V_0$), mediu-se o valor do potencial da cela somente com a solução S, cujo valor de h é conhecido, para obter E^0 através da equação 1, levando em conta o valor de E_j que foi calculado de acordo com a equação 3.

Nas medidas de potencial referentes às soluções em que é feita a determinação das constantes, não há necessidade de correção devido ao potencial de junção, por ser o mesmo desprezível. Isso é fácil de ser visto levando em conta que a concentração hidrogeniônica está no intervalo de 10^{-4} a 10^{-6} M e considerando o cálculo de E_j pela equação 3. Por outro lado, o potencial de junção devido a substituição de perclorato de sódio por azoteto de sódio também não precisa ser levado em conta desde que o perclorato de sódio esteja presente em grande excesso.

Foram adicionados volumes iguais de T_1 e T_2 a V_0 ml da solução S e anotado o potencial registrado no aparelho. Com os valores desses potenciais e de E^0 , calculou-se h em cada adição usando-se a equação 1. A titulação foi repetida duas vezes com reprodutibilidade dentro de 0,3 mV, o que é considerado satisfatório.

Ao misturarmos as soluções, todo ácido da solução S, praticamente se transforma em HN_3 , e a força iônica da solução resultante será 1,0M.

IV-3-1- Resultados Obtidos

A constante de dissociação do ácido azotídrico foi calculada ponto a ponto pela equação:

$$K_a = \frac{h(A-H+h)}{H-h} \quad (4)$$

Os dados obtidos e os valores de K_a calculados encontram-se nas tabelas 3 e 4.

Nosso valor de K_a para o ácido azotídrico ($3,59 \pm 0,06$). 10^{-5} M concorda plenamente com os valores encontrados potenciometricamente por Ahrland e Avsar (20) e Maggio e Pellerito (21)

$3,61 \cdot 10^{-5}$ e $3,64 \cdot 10^{-5} \text{M}$, respectivamente, sob as mesmas condições.

No início das duas séries, onde a concentração de ions H^+ é relativamente grande, os valores de K_a são um pouco menores que o esperado, provavelmente devido à evaporação de HN_3 .

Tabela 3: Dados Referentes à Titulação Potenciométrica do Sistema HN_3 . Para a série $V = 25,08 \text{ ml}$ e $V = (V_0 + 2v) \text{ ml}$, $E^0 = 331,6 \text{ mV}$.

$V(\text{ml})$	$E(\text{mV})$	$h \cdot 10^5 \text{ M}$	$H(\text{mm})$	$A(\text{mm})$	$K_a \cdot 10^5 \text{ M}$
29,08	91,6	8,774	9,942	13,76	3,48
31,08	69,7	3,741	9,940	19,31	3,55
32,08	63,8	2,974	9,939	21,82	3,57
33,08	59,5	2,515	9,938	24,18	3,62
34,08	55,7	2,170	9,937	26,41	3,61
35,08	52,5	1,916	9,936	28,51	3,59
36,08	49,9	1,731	9,936	30,49	3,59
37,08	47,6	1,583	9,935	32,36	3,58
38,08	45,7	1,470	9,934	34,14	3,59
39,08	43,9	1,371	9,934	34,82	3,58
40,08	42,5	1,298	9,933	37,43	3,60
41,08	40,9	1,220	9,933	38,95	3,57
42,08	39,9	1,173	9,932	40,40	3,60
43,08	39,0	1,133	9,932	41,78	3,64
45,08	36,7	1,036	9,931	44,37	3,60

Tabela 4: Dados Referentes à Titulação Potenciométrica do Sistema HN_3 . Para a série $V_0 = 25,08 \text{ ml}$ e $V = (V_0 + 2v) \text{ ml}$. $E^0 = 331,3 \text{ mV}$.

$V(\text{ml})$	$E(\text{mV})$	$h \cdot 10^5 \text{ m}$	$H(\text{mm})$	$A(\text{mm})$	$K_a \cdot 10^5 \text{ m}$
29,08	91,5	8,843	9,943	13,76	3,51
31,08	69,3	3,727	9,940	19,31	3,54
32,08	63,5	2,974	9,939	21,82	3,57
33,08	59,0	2,496	9,938	24,18	3,59
34,08	55,3	2,161	9,937	26,41	3,59
35,08	52,3	1,923	9,936	28,51	3,60
36,08	49,5	1,724	9,936	30,49	3,57
37,08	47,4	1,589	9,935	32,36	3,60
38,08	45,5	1,476	9,934	34,14	3,60
39,08	43,6	1,371	9,934	35,82	3,58
40,08	42,0	1,288	9,933	37,43	3,57
41,08	41,0	1,239	9,933	38,95	3,64
42,08	39,5	1,168	9,932	40,40	3,59
43,08	38,6	1,128	9,932	41,78	3,62
45,08	36,4	1,036	9,931	44,37	3,60

V- DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE DO
MONOAZOTETO COMPLEXO DE COBALTO (II)

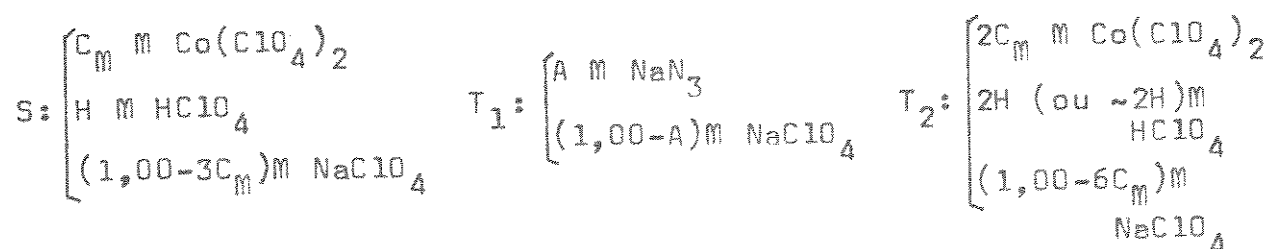
A reação entre os ions Co (II) e azoteto em solução aquosa e também em mistura água-solvente orgânico, foi estudada - por Senise (22). Recentemente, a constante de estabilidade do complexo CoN_3^+ foi determinada em baixa força iônica (23) e em força iônica 1,0M e a 25°C (24), espectrofotometricamente. Nós redeterminamos o valor de $\log K_1$ por via potenciométrica em força iônica 1,0M e a 25°C e comparamos o mesmo com o valor obtido espectrofotometricamente (24).

Utilizamos uma cela do seguinte tipo para as medidas de força eletromotriz:

Eletrodo + de Vidro	$C_m \text{ M Co(ClO}_4)_2$	NaClO_4 1,00M	$0,025\text{M}$ NaCl	$\text{Ag, AgCl} -$
	$H \text{ M HClO}_4$			
	$A \text{ M NaN}_3$		$0,975\text{M}$ NaClO_4	
	NaClO_4 para $I = 1,0\text{M}$			

As titulações foram feitas com duas buretas que continham as soluções T_1 e T_2 , de onde eram adicionados volumes iguais a 25,08 ml (V_0) da solução S, e o potencial medido a cada adição.

A composição dessas soluções é dada abaixo:



O valor do potencial padrão da cela E° , foi obtido como descrito na secção IV-3.

As medidas foram arranjadas de tal maneira que tivemos a concentração do metal constante no transcorrer da titulação. As concentrações utilizadas, bem como os valores de E obtidos e os valores das demais grandezas calculadas encontram-se nas tabelas 5, 6, 7 e 8 e figuras 3 e 4. Cada titulação foi repetida várias vezes, obtendo-se uma concordância de 0,3 mV, o que é considerada satisfatória.

V-1- Cálculos:

A constante de estabilidade do complexo CoN_3^+ foi calculada graficamente de acordo com o método elaborado por Fronaeus (25), que descrevemos a seguir.

Se é formado somente complexos mononucleares MA_1 , $MA_2, \dots, MA_n$, podemos escrever a seguinte equação de equilíbrio para a formação do complexo MA_n :



cuja constante de formação β_n é definida como:

$$\beta_n = \frac{[MA_n]}{[M] \cdot a^n} \quad (5)$$

onde $[M]$ e a são as concentrações do metal e ligante livre, respectivamente e $[MA_n]$, a concentração do complexo formado.

Definindo o número médio de ligante, $\bar{n}$, como:

$$\bar{n} = \frac{A-H+h-a}{C_M} \quad (6)$$

temos que:

$$A-H+h-a = [MA_1] + 2 [MA_2] + \dots + n [MA_n] \quad (8)$$

que expressa a concentração do ligante complexado.

$$e \quad C_M = [M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_n] \quad (9)$$

Substituindo-se 8 e 9 em 6, vem:

$$\bar{n} = \frac{[MA] + 2 [MA_2] + \dots + n [MA_n]}{[M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_n]} \quad (10)$$

Fazendo-se a substituição de 5 em 10, obtemos:

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

donde,

$$\frac{\bar{n}}{a} = \frac{\beta_1 + 2 \beta_2 a + \dots + n \beta_n a^{n-1}}{1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2 + \dots + \beta_n a^n} \quad (11)$$

Chamando-se:

$$X = 1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2 + \dots + \beta_n a^n \quad (12)$$

então,

$$X' = \frac{dX(a)}{da} = \beta_1 + 2 \beta_2 a + \dots + n \beta_n a^{n-1} \quad (13)$$

Logo a expressão 11 fica:

$\frac{\bar{n}}{a} = \frac{X'}{X}$, que após integração fornece:

$$\ln X(a_j) = \frac{\bar{n}}{a} \text{ da} \quad (14)$$

Construindo-se um gráfico de $\bar{n}/a$ em função de a , - obtemos uma curva, cuja área nos dá o valor de $\ln X$, e consequentemente nos permite calcular o valor de X . Para cada valor de a - temos um correspondente de X .

Da equação 12, podemos definir as funções X_1 , X_2 , ..., X_n , como segue:

$$X_1 = \frac{X-1}{a} = \varrho_1 + \varrho_2 a + \dots + \varrho_n a^{n-1} \quad (15a)$$

$$X_2 = \frac{X_1 - \varrho_1}{a} = \varrho_2 + \varrho_3 a + \dots + \varrho_n a^{n-2} \quad (15b)$$

Os valores de X_1 podem, portanto, ser calculados a partir dos valores de X através da equação 15a.

Tomando-se num gráfico os valores de X_1 em função dos respectivos valores de a , obtemos uma curva cuja extrapolação para $a=0$, fornece o valor de ϱ_1 e a declividade nos dá o valor - aproximado de ϱ_2 .

As constantes sucessivas $\varrho_2, \varrho_3, \dots, \varrho_n$, são obtidas de maneira análoga, isto é, fazendo-se extrapolações das curvas - X_2 versus a , X_3 versus a , ..., X_n versus a , para $a=0$.

O cálculo do ligante livre, a , na solução é feita utilizando-se a seguinte equação:

$$a = K_a (H-h) \cdot h^{-1} \quad (16)$$

em que K_a é a constante de dissociação do ácido HA.

V-2- Resultados Obtidos

Os cálculos das tabelas 5, 6 e 7 foram feitos tomando as médias entre duas titulações com a concordância já citada anteriormente. Os valores da tabela 8 foram obtidos da figura 3 aplicado nas equações 14 e 15a. Com tais valores, construímos a figura 4 cuja extrapolação para $a=0$, nos forneceu o valor de ϵ_1 do complexo CoN_3^+ .

O valor de ϵ_1 encontrado para o monoazoteto complexo de Co(II) foi de $(5,8 \pm 0,5) \text{ m}^{-1}$, que está em boa concordância com o valor de $(5,3 \pm 0,1) \text{ m}^{-1}$ (24), obtido espectrofotometricamente.

Tabela 5: Dados Referentes às Medidas Potenciométricas do Sistema Co(II)-Azoteto. O símbolo se refere à figura 3.

○ S: $C_M = 10,14 \text{ mM}$, $H = 9,61 \text{ mM}$, $C_{\text{NaClO}_4} = 969,4 \text{ mM}$; T_1 : $A = 796,6 \text{ mM}$,
 $C_{\text{NaClO}_4} = 203,4 \text{ mM}$; T_2 : $C_M = 20,28 \text{ mM}$, $H = 19,92 \text{ mM}$,
 $C_{\text{NaClO}_4} = 939,7 \text{ mM}$.

$$E^0 = 333,0 \text{ mV}$$

$V(\text{ml})$	$E(\text{mV})$	$h(\text{mM})$	$H(\text{mM})$	$A(\text{mM})$	$a(\text{mM})$	$\bar{n}$	$\bar{n}/a(\text{m}^{-1})$
28,08	88,7	0,0743	14,92	22,48	7,212	0,042	5,77
29,08	72,1	0,0389	14,83	29,42	13,71	0,090	6,60
30,08	62,1	0,0264	14,75	36,11	20,14	0,123	6,10
31,08	55,3	0,0203	14,66	42,56	26,10	0,180	6,88
32,08	50,0	0,0165	14,59	48,78	31,92	0,225	7,05
33,08	45,6	0,0139	14,51	54,79	37,70	0,256	6,78
34,08	41,9	0,0120	14,44	60,60	43,33	0,280	6,46
35,08	38,7	0,0106	14,37	66,21	48,86	0,295	6,04
36,08	36,1	0,00959	14,30	71,64	53,78	0,352	6,54
37,08	33,6	0,00870	14,23	76,90	58,99	0,364	6,17
39,08	29,5	0,00742	14,10	86,92	68,57	0,420	6,12
41,08	26,2	0,00653	13,99	96,33	77,37	0,491	6,35
43,08	23,2	0,00581	13,87	105,2	86,20	0,506	5,87
45,08	20,6	0,00525	13,77	113,6	94,70	0,506	5,34

Para a série $V_0 = 25,08 \text{ ml}$ e $V = (V_0 + 2v) \text{ ml}$.

Tabela 6: Dados Referentes às Medidas Potenciométricas do Sistema Co(II)-Azoteto. O símbolo se refere à figura 3.

□ S: $C_M = 24,96\text{mM}$, $H = 9,98\text{mM}$, $C_{\text{NaClO}_4} = 925,6\text{mM}$; T_1 : $A = 796,6\text{mM}$,
 $C_{\text{NaClO}_4} = 203,4\text{mM}$; T_2 : $C_M = 49,91\text{mM}$, $H = 19,95\text{mM}$,
 $C_{\text{NaClO}_4} = 850,2\text{mM}$.
 $E^\circ = 332,6\text{mV}$

$V(\text{ml})$	$E(\text{mV})$	$h(\text{mM})$	$H(\text{mM})$	$A(\text{mM})$	$a(\text{mM})$	$\bar{n}(\text{mM})$	$\bar{n}/a(\text{m}^{-1})$
28,08	91,7	0,0848	15,17	22,48	6,420	0,039	6,09
29,08	74,7	0,0438	15,09	29,42	12,41	0,079	6,34
30,08	64,4	0,0293	15,00	36,11	18,44	0,108	5,87
31,08	57,6	0,0225	14,92	42,56	23,90	0,151	6,31
32,08	52,2	0,0182	14,84	48,78	29,35	0,185	6,29
33,08	47,8	0,0154	14,77	54,79	34,68	0,215	6,19
34,08	44,1	0,0133	14,69	60,60	39,84	0,244	6,12
35,08	40,8	0,0117	14,62	66,21	45,08	0,262	5,81
36,08	38,2	0,0106	14,55	71,64	49,66	0,298	6,01
37,08	35,9	0,00967	14,49	76,90	54,08	0,334	6,18
38,08	33,6	0,00884	14,42	81,99	58,86	0,349	5,94
39,08	31,6	0,00818	14,36	86,92	63,36	0,369	5,82
41,08	28,2	0,00716	14,24	96,33	71,72	0,416	5,80
43,08	25,2	0,00637	14,13	105,2	79,99	0,444	5,55
45,08	22,7	0,00578	14,03	113,6	87,55	0,482	5,51

Para a série $V_0 = 25,08\text{ ml}$ e $V = (V_0 + 2v)\text{ ml}$.

Tabela 7: Dados Referentes às Medidas Potenciométricas do Sistema C(II)-Azoteto. O símbolo se refere à figura 3.

ΔS : $C_M = 54,55\text{mM}$, $H = 9,84\text{mM}$, $C_{\text{NaClO}_4} = 836,4\text{mM}$; T_1 : $A = 796,6\text{mM}$,
 $C_{\text{NaClO}_4} = 203,4\text{mM}$; T_2 : $C_M = 109,1\text{mM}$, $H = 19,67\text{mM}$,
 $C_{\text{NaClO}_4} = 672,5\text{mM}$.
 $E^0 = 331,9 \text{ mV}$

$V(\text{ml})$	$E(\text{mV})$	$h(\text{mM})$	$H(\text{mM})$	$A(\text{mM})$	$a(\text{mM})$	$\bar{n}(\text{mM})$	$\bar{n}/a(\text{m}^{-1})$
28,08	96,2	0,1037	15,47	22,48	5,349	0,032	6,05
29,08	78,5	0,0521	15,38	29,42	10,63	0,064	5,97
30,08	68,5	0,0353	15,30	36,11	15,62	0,096	6,13
31,08	60,7	0,0260	15,22	42,56	21,06	0,116	5,49
32,08	55,9	0,0216	15,14	48,78	25,27	0,154	6,09
33,08	51,6	0,0183	15,07	54,79	29,74	0,183	6,16
34,08	47,9	0,0158	14,99	60,60	34,17	0,210	6,15
35,08	44,7	0,0140	14,92	66,21	38,52	0,234	6,09
36,08	42,1	0,0126	14,86	71,64	42,44	0,263	6,20
37,08	39,6	0,0115	14,79	76,90	46,59	0,285	6,11
38,08	37,1	0,0104	14,73	81,99	51,14	0,296	5,78
39,08	35,2	0,00965	14,67	86,92	54,83	0,319	5,83
41,08	31,5	0,00836	14,55	96,33	62,82	0,348	5,54
43,08	28,9	0,00755	14,44	105,2	68,98	0,399	5,79
45,08	26,1	0,00677	14,34	113,6	76,40	0,419	5,49

Para a série $V_0 = 25,08 \text{ ml}$ e $V = (V_0 + 2v) \text{ ml}$.

Figura 3: Curva $\bar{n}/a$ versus a para o sistema Co(II)-Azoteto.

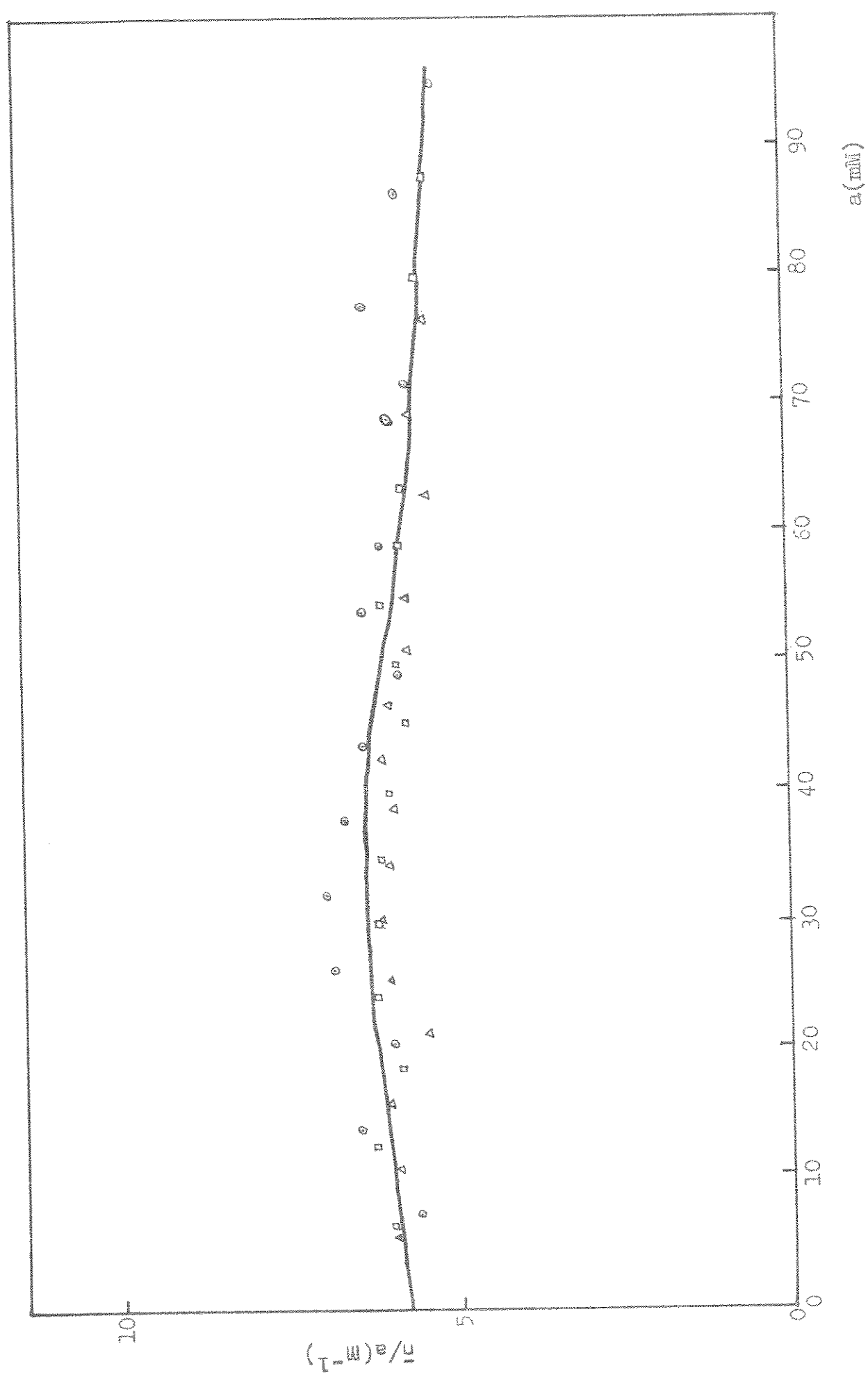
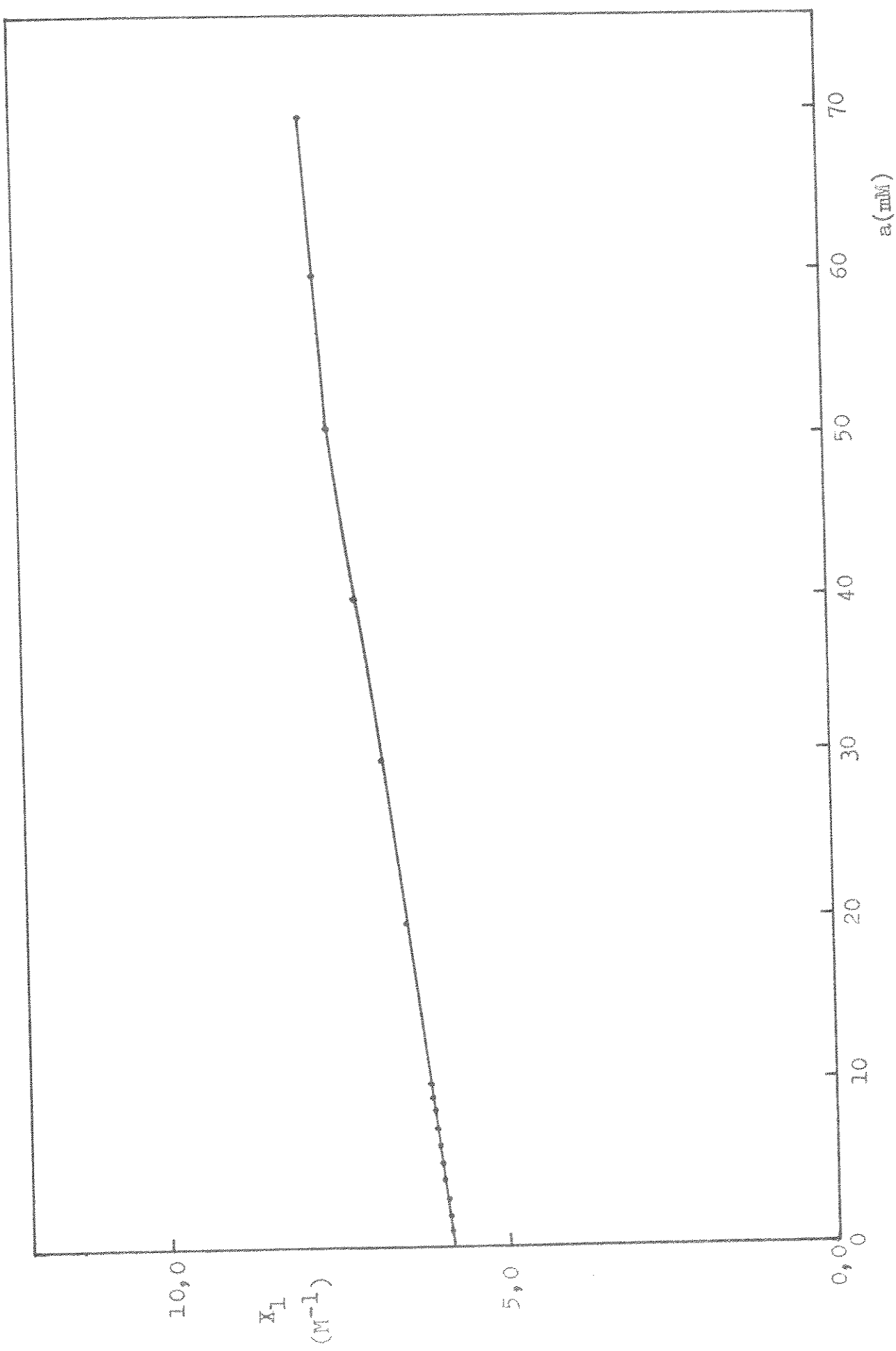


Tabela 8: Valores X_1 e a Referentes à Fig. 3 e Equações 14 e 15a.

$a(\text{mm})$	$\ln X \cdot 10^3$	X	$X_1 (\text{m}^{-1})$
1,000	5,8500	1,00587	5,87
2,000	11,713	1,0118	5,90
3,000	17,606	1,0178	5,93
4,000	23,519	1,0238	5,95
5,000	29,463	1,0299	5,98
6,000	35,419	1,0361	6,02
7,000	41,400	1,0423	6,04
8,000	47,406	1,0486	6,08
9,000	53,425	1,0549	6,10
10,00	59,481	1,0613	6,13
20,00	121,38	1,1291	6,46
30,00	185,48	1,2038	6,79
40,00	250,39	1,2845	7,11
50,00	313,79	1,3686	7,37
60,00	373,88	1,4534	7,56
70,00	431,44	1,5394	7,71
80,00	487,75	1,6286	7,86
90,00	543,31	1,7217	8,02

Figura 4: Gráfico de X_L versus a para o sistema Co(II)-Azoteto .



VI - DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO DA ESPÉCIE CoN_3^+
A PARTIR DE SEUS IONS EM SOLUÇÃO

As medidas calorimétricas dos efeitos térmicos foram feitas no sistema calorimétrico "LKB-8700", cujo diagrama de bloco mostramos na figura 5 abaixo (26):

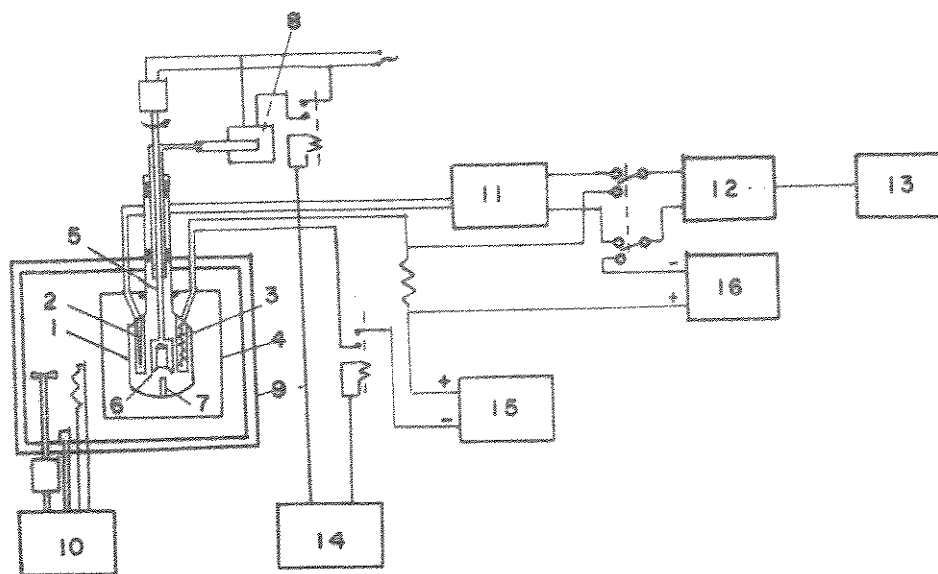


Fig. 5: Diagrama de bloco do sistema calorimétrico utilizado.

O vaso calorimétrico 1 (de vidro de borossilicato), que contém um termistor 2 e um resistor de aquecimento de 50Ω 3 é ligado ao topo do recipiente do calorímetro 4 feito de bronze cromado. A agitação da solução contida no vaso calorimétrico é feita por um agitador banhado a ouro 5, em cuja hélices é encaixada a ampola de vidro contendo a substância. O volume do vaso é de 100 ml e a reação tem início quebrando-se a ampola manualmente contra a extremidade de safira 7 ligada ao fundo do vaso, ou automaticamente pelo dispositivo 8.

O recipiente de bronze cromado 4, é imerso no ter-

mostato contendo água 9, cuja temperatura pode ser mantida constante a $0,001^{\circ}\text{C}$ por vários dias (27). Esta estabilidade é conseguida através do controlador proporcional 10 e de um outro termostato externo mantido a 24°C (Heto, mod. Hetotherm), não mostrado no esquema, cuja temperatura é controlada independentemente e pré-termostatizada por um outro termostato com unidade de refrigeração, a 20°C (Braun, mod. "Frigomix").

O termistor 2 ($\sim 2000\Omega$, coeficiente de temperatura $\sim 80\Omega\cdot\text{K}^{-1}$ a 298 K) é ligado a um dos braços da ponte de Wheatstone 11 (com seis décadas $0,01$ a $6111,11\Omega$), conectado a um galvanômetro eletrônico 12 (Hewlett-Packard 419A), cuja saída está acoplada a um registrador 13 (Goerz Electro, mod. Servogor S).

O calorímetro é calibrado eletricamente por meio - do registrador 13, cronômetro eletrônico 14 e uma fonte de corrente 15 (mais estável que $1:50000$, com potência de saída regulável entre 20 a 500 mW). A medida da resistência 3 é feita pelo potenciômetro 16 (intervalo de $0,99000$ a $1,01199\text{ V}$, cuja precisão é de $1:50000$ (28)).

A figura 6 mostra uma curva de entalpia (ou temperatura) versus tempo, típica no processo de dissolução e calibração elétrica obtida no calorímetro.

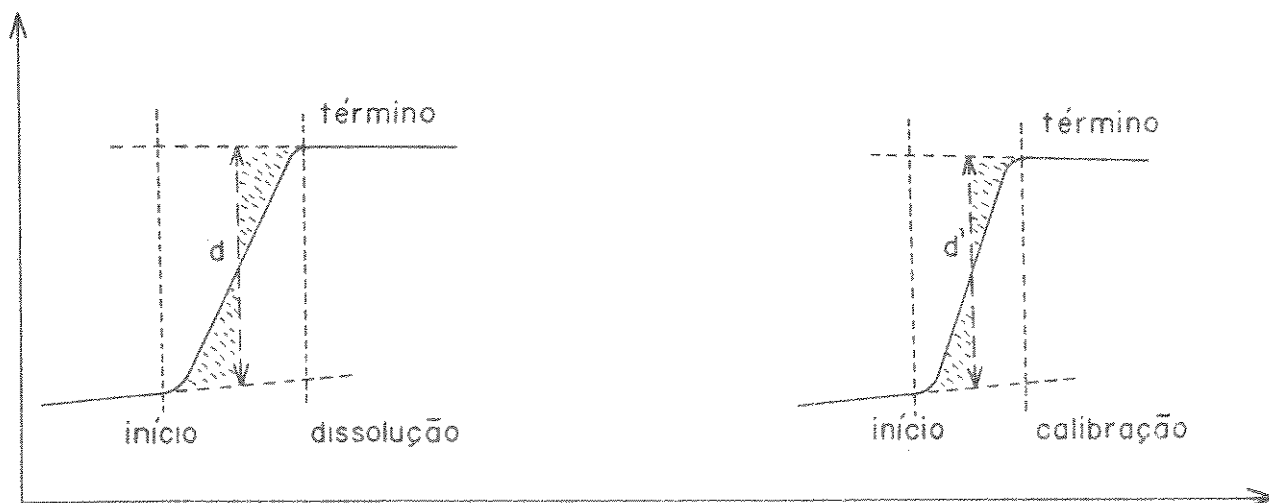


Fig. 6: Curva de dissolução e calibração elétrica.

Pela geometria das curvas da figura 6, podemos observar que os deslocamentos d ou d' , proporcionais à variação de temperatura, são tomados quando as duas áreas (do lado direito e esquerdo das linhas d e d') são iguais. Isto é obtido através de um planímetro, fazendo-se a medida das áreas em cada processo.

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

$$Q_{\text{cal.}} = ri^2t \quad (17)$$

Este efeito Joule, provoca um deslocamento d' no registrador. Um deslocamento d na dissolução corresponderá um efeito térmico de:

$$Q_{\text{obs.}} = \frac{d}{d'} ri^2t \quad (18)$$

O efeito térmico total, ou melhor, a variação de entalpia observada ($Q_{\text{obs.}}$), da dissolução de um sólido (ou de uma reação química, diluição, etc...), está relacionada com o número de moles das espécies i que se dissolvem e com as entalpias de dissolução destas mesmas espécies, pela equação:

$$Q_{\text{obs.}} = \sum_{i=1}^n n_i \Delta H_i \quad (19)$$

Quando apenas uma espécie se dissolve, tem-se:

$$Q = n\Delta H \quad (20)$$

que é a equação de uma reta se ΔH for constante.

Neste estudo utilizamos a calorimetria clássica, - ou mais especificamente a técnica da quebra de ampolas. No nosso caso, um dado volume de solução de azoteto de sódio, contido na ampola é adicionado a solução de perclorato de cobalto contido no vaso calorimétrico. Neste caso, os volumes e as concentrações das soluções de azoteto de sódio e perclorato de cobalto devem ser conhecidas com a exatidão adequada. O estudo foi feito em força iônica 1,0M e a 25°C, condições em que a constante de estabilidade da espécie CoN_3^+ já foi determinada espectrofotometricamente (24) e também potenciometricamente nesta tese. Conhecendo-se a constante de estabilidade do complexo e as concentrações analíticas de perclorato de cobalto, ácido perclórico e azoteto de sódio na solução resultante da mistura e também, o volume da mesma, é possível calcular o número de moles de CoN_3^+ e HN_3 formados. Conhecendo-se o calor envolvido é possível calcular o valor da entalpia de formação da espécie CoN_3^+ neste meio, de acordo com a equação 20.

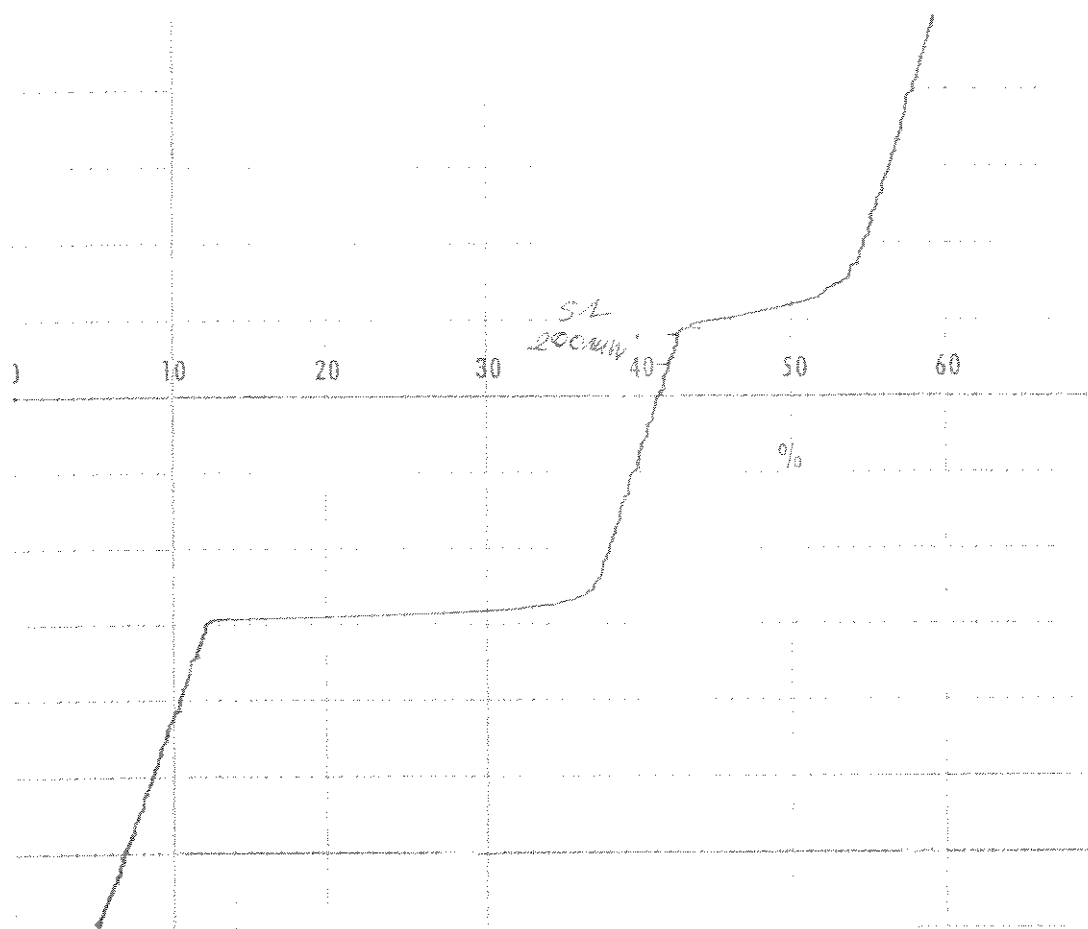
Um dos cuidados que tiveram que ser tomados, é usar concentração de azoteto de sódio suficientemente baixa, para que não haja formação de outras espécies mais ricas em azoteto.

A figura 7 mostra a curva típica do efeito térmico obtido quando da quebra da ampola no vaso calorimétrico e a respectiva calibração elétrica.

Abaixo damos as composições das soluções nas ampolas (S) e no vaso calorimétrico (T):



Fig. 7: Curva mostrando o efeito térmico da reação e a respectiva calibração.



Na tabela 9 damos os resultados obtidos, bem como as concentrações dos reagentes utilizados, onde H representa a concentração total de ácido do perclorato de cobalto e de sódio da solução T . $Q_{\text{corr.}}$ corresponde ao calor obtido após ter sido descontado o calor de diluição de S em perclorato de sódio 1,00M e o calor de formação do ácido azotídrico, isto é, o calor devido a formação do complexo CoN_3^+ .

O ΔH da tabela 9 foi obtido aplicando-se a equação 20. Os valores de Q_{HN_3} foram calculados utilizando-se o valor da entalpia de formação do ácido azotídrico de $12,76 \text{ KJ.mol}^{-1}$ (20).

Em seguida, fizemos uma outra série de experiências, onde na apola colocamos uma solução tamponada N_3^-/HN_3 e no vaso calorimétrico usamos uma solução de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ cujo pH ~ 7 .

A composição das soluções é a seguinte:

$$S: \begin{cases} C_{\text{HN}_3} & 998,5 \text{ mM} \\ A & 1003,0 \text{ mM} \\ C_{\text{NaClO}_4} & 998,5 \text{ mM} \end{cases} \quad T: \begin{cases} C_{\text{Co}^{2+}} & M \text{ Co}(\text{ClO}_4)_2 \\ C_{\text{NaClO}_4} & (1,00 - 3C_{\text{Co}^{2+}})M \end{cases}$$

Na tabela 10 mostramos os valores obtidos e as concentrações dos reagentes.

Pelos dados obtidos nas tabelas 9 e 10 tivemos um valor de $(0,4 \pm 0,4) \text{ KJ.mol}^{-1}$ para a entalpia de formação do complexo CoN_3^+ .

O calor devido a formação do complexo CoN_3^+ foi calculado através da diferença dada pela equação:

$$Q_{\text{corr.}} = Q_{\text{obs.}} - Q_{\text{dil.}}$$

e sendo ambos da mesma ordem de grandeza, acarreta uma grande incerteza nos valores de ΔH , que são calculados a partir de $Q_{\text{corr.}}$. O fato de se ter uma incerteza relativa grande, é devido a circunstância de que o valor de ΔH ser muito pequeno. Apesar da incerteza ser grande acreditamos que esse dado ao lado do valor de ΔG , possam ser úteis para a compreensão a respeito da contribuição entálpica e entrópica na formação do complexo em solução.

O valor de ΔG e ΔS foi de $-4,3 \text{ KJ.mol}^{-1}$ e $15,6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, respectivamente, para a reação entre Co^{2+} e N_3^- , o que nos indica que a formação do complexo CoN_3^+ é estabilizado entropicamente, o que é esperado quando tanto o doador como o acceptor são duros (29).

Tabela 9: Efeito Térmico da Formação do Complexo CoN_3^+ . $A = 1,000 \text{ M}$

$C_{\text{Co}^{2+}}$ (mm)	$H \cdot 10^4$ (m)	n° moles $\text{CoN}_3^+ \cdot 10^5$	$Q_{\text{obs.}}$ (J)	Q_{HN_3} (J)	$Q_{\text{dil.}}$ (J)	$Q_{\text{corr.}}$ (J)	ΔH (Kj.mol ⁻¹)
30,18	5,719	6,331	-0,828	-0,728	-0,121	0,021	0,332
60,35	10,62	9,914	-1,371	-1,348	-0,121	0,098	0,988
81,24	14,01	11,24	-1,830	-1,775	-0,121	0,066	0,587
99,81	17,02	11,85	-2,290	-2,151	-0,121	-0,018	-0,152

Tabela 10: Efeito Térmico da Formação do Complexo CoN_3^+ .(Solução tamponada N_3^-/HN_3)

$C_{\text{Co}^{2+}}$ (mm)	n° moles $\text{CoN}_3^+ \cdot 10^5$	$Q_{\text{obs.}}$ (J)	$Q_{\text{dil.}}$ (J)	$Q_{\text{corr.}}$ (J)	ΔH (Kj.mol ⁻¹)
30,22	7,223	0,370	0,361	0,009	0,126
60,43	12,63	0,402	0,361	0,041	0,326
79,98	15,45	0,494	0,361	0,133	0,859
100,4	17,99	0,443	0,361	0,082	0,455

VII - ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DA ESPÉCIE LaN_3^{2+}

O único estudo existente a respeito da reação entre íons lantanídeos (III) e azoteto em solução aquosa, trata da determinação da constante de formação dos monoazotetos complexos de Nd(III) , Sm(III) e Pr(III) , por via espectrofotométrica (30), em força iônica 2,0M e a 25°C. Entretanto, trabalhos tratando especificamente do estudo da reação entre íons azoteto e lantânio (III) em solução aquosa não são encontrados na literatura. Por esta razão resolvemos fazer o estudo do sistema lantânio (III)-azoteto por via potenciométrica, em força iônica 1,0M e a 25°C.

VII-1- Determinação da Constante de Formação do Monoazoteto complexo LaN_3^{2+} .

A determinação de E' do sistema La(III)-azoteto foi feita, inicialmente, através de titulação potenciométrica. Medimos a força eletromotriz da seguinte cela:

Eletrodo + de Vidro	$\text{C}_m \text{ M } \text{La}(\text{ClO}_4)_3$	NaClO_4 1,00M	$\text{Ag, AgCl} -$
	$\text{H M } \text{HClO}_4$		
	$\text{A M } \text{NaN}_3$		
	NaClO_4 para		
	$I = 1,0\text{M}$		
		$0,025\text{M}$ NaCl	
		$0,975\text{M}$ NaClO_4	

Fizemos a titulação com duas buretas que continham as soluções T_1 e T_2 , de onde eram adicionados volumes iguais a 40,00 ml (V_0) da solução S, medindo-se o potencial após cada adição.

A composição dessas soluções é dada a seguir:

$$S: \begin{bmatrix} C_m \text{ M La(ClO}_4)_3 \\ H \text{ M HClO}_4 \\ (1,00-6C_m) \text{ M NaClO}_4 \end{bmatrix} \quad T_1: \begin{bmatrix} A \text{ M NaN}_3 \\ (1,00-A) \text{ M NaClO}_4 \end{bmatrix}$$

$$T_2: \begin{bmatrix} 2C_m \text{ M La(ClO}_4)_3 \\ 2H \text{ M HClO}_4 \\ (1,00-12C_m) \text{ M NaClO}_4 \end{bmatrix}$$

O valor do potencial padrão da cela, E^0 , foi obtido medindo-se o potencial da cela para $V = V_0$ e aplicando-se a equação 2.

A concentração de metal foi mantida constante no transcorrer da titulação. As concentrações usadas e os dados obtidos e calculados encontram-se nas tabelas 11, 12 e 13 e figuras 8 e 9. Repetiu-se cada titulação diversas vezes obtendo-se concordância de 0,3 mV. Os cálculos foram feitos de acordo com a seção V-I.

VII-1-1- Resultados

Os dados da tabela 13 foram obtidos por integração da curva da figura 8 e equações 14 e 15a. Com tais valores construímos a curva da figura 9, cuja extrapolação para o valor de $a = 0$ nos fornece o valor de β , do complexo LaN_3^{2+} . O valor assim encontrado foi de $(2,7 \pm 1,0) \text{ M}^{-1}$.

Tabela 11: Dados Potenciométricos do Sistema La(III)-Azoteto.
O símbolo se refere à figura 4.

○ S: $C_M = 20,78\text{mM}$, $H = 10,02\text{mM}$, $C_{\text{NaClO}_4} = 875,3\text{mM}$; T_1 : $A = 439,7\text{mM}$,
 $C_{\text{NaClO}_4} = 560,3\text{mM}$; T_2 : $C_M = 41,56\text{mM}$, $H = 20,04\text{mM}$, $C_{\text{NaClO}_4} = 750,8\text{mM}$.

$$E^\circ = 324,2 \text{ mV}$$

$V(\text{ml})$	$E(\text{mV})$	$h(\text{mM})$	$H(\text{mM})$	$A(\text{mM})$	$a(\text{mM})$	$\bar{n}$	$\bar{n}/a(\text{m}^{-1})$
40,00	205,8						
43,00	79,9	0,0742	10,15	15,34	4,901	0,018	3,57
44,00	63,8	0,0397	10,15	19,99	9,203	0,033	3,54
45,00	53,8	0,0269	10,14	24,43	13,59	0,035	2,58
46,00	47,1	0,0207	10,14	28,68	17,64	0,044	2,51
47,00	42,1	0,0170	10,14	32,74	21,45	0,054	2,54
48,00	38,0	0,0145	10,14	36,64	25,16	0,065	2,58
49,00	34,7	0,0128	10,14	40,38	28,61	0,079	2,76
50,40	30,8	0,0110	10,14	45,37	33,30	0,093	2,80
51,00	29,2	0,0103	10,14	47,42	35,43	0,090	2,53
52,00	27,0	0,00947	10,14	50,73	38,62	0,095	2,47
53,00	24,9	0,00873	10,14	53,93	41,91	0,091	2,17
54,00	23,2	0,00817	10,14	57,00	44,78	0,101	2,25
56,00	20,3	0,00730	10,13	62,81	50,09	0,125	2,50
58,00	17,8	0,00662	10,13	68,23	55,21	0,140	2,53
60,00	15,7	0,00610	10,13	73,28	59,91	0,156	2,61

Para a série $V_0 = 40,00 \text{ ml}$ e $V = (V_0 + 2v) \text{ ml}$.

Tabela 12: Dados Potenciométricos do Sistema La(III)-Azoteto.
O símbolo se refere à figura 4.

Δ S: $C_M = 41,56\text{mM}$, $H = 10,02\text{mM}$, $C_{\text{NaClO}_4} = 750,6\text{mM}$; T_1 : $A = 439,7\text{mM}$,
 $C_{\text{NaClO}_4} = 560,3\text{mM}$; T_2 : $C_M = 83,12\text{mM}$, $H = 20,04\text{mM}$, $C_{\text{NaClO}_4} = 501,1\text{mM}$.

$$E^0 = 324,5 \text{ mV}$$

$V(\text{ml})$	$E(\text{mV})$	$h(\text{mM})$	$H(\text{mM})$	$A(\text{mM})$	$a(\text{mM})$	$\bar{n}$	$\bar{n}/a(\text{m}^{-1})$
40,00	206,0						
43,00	81,0	0,0766	10,17	15,34	4,759	0,012	2,47
44,00	64,9	0,0409	10,17	19,99	8,936	0,022	2,49
45,00	55,4	0,0283	10,17	24,43	12,95	0,032	2,49
46,00	48,8	0,0219	10,17	28,68	16,75	0,043	2,56
47,00	43,8	0,0180	10,17	32,74	20,36	0,054	2,64
48,00	39,7	0,0153	10,17	36,64	23,90	0,062	2,61
49,00	36,1	0,0133	10,17	40,38	27,49	0,066	2,39
50,00	33,3	0,0120	10,17	43,97	30,66	0,076	2,47
51,00	30,7	0,0108	10,17	47,42	33,93	0,080	2,36
52,00	28,6	0,00996	10,17	50,73	36,82	0,090	2,45
53,00	26,5	0,00918	10,17	53,93	39,96	0,092	2,29
54,00	24,8	0,00959	10,17	57,00	42,69	0,100	2,34
56,00	21,7	0,00762	10,16	62,81	48,13	0,109	2,26
58,00	19,3	0,00694	10,16	68,23	52,84	0,126	2,39
60,00	17,2	0,00639	10,16	73,28	57,34	0,139	2,43

Para a série $V_0 = 40,00 \text{ ml}$ e $V = (V_0 + 2v) \text{ ml}$.

Figura 8: Curva $\bar{n}/a$ em função de a para o sistema La(III)-Azoteto.

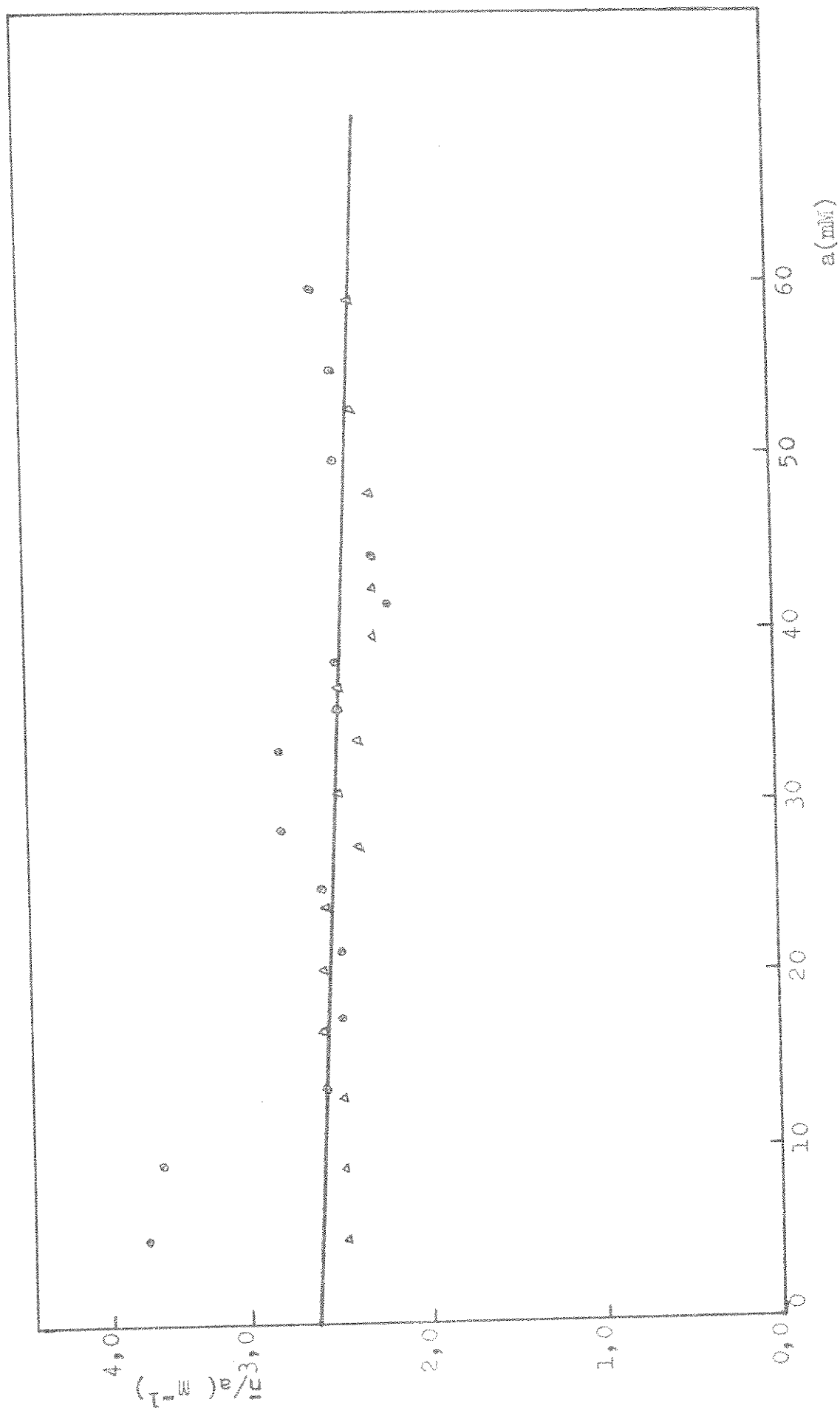
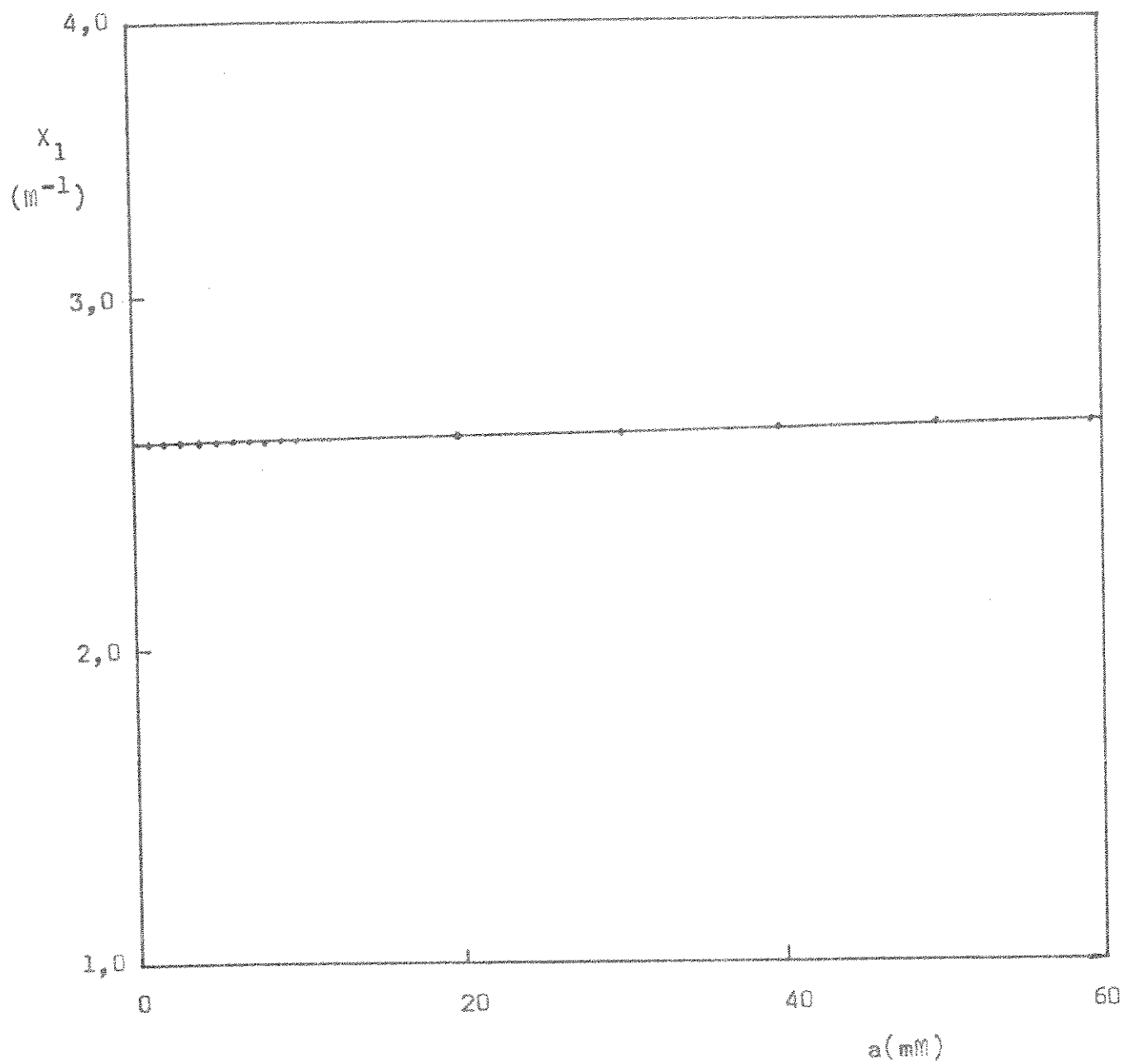


Tabela 13: Valores de X_1 e a Referentes à Fig. 4 e Equações 14 e 15a.

$a(\text{mm})$	$\ln X \cdot 10^3$	X	$X_1 (\text{m}^{-1})$
1,000	2,6520	1,00266	2,66
2,000	5,3000	1,00531	2,66
3,000	7,9400	1,00797	2,66
4,000	10,580	1,01064	2,66
5,000	13,210	1,01330	2,66
6,000	15,840	1,01597	2,66
7,000	18,460	1,01864	2,66
8,000	21,080	1,02131	2,66
9,000	23,700	1,02399	2,67
10,00	26,320	1,02667	2,67
20,00	52,220	1,05360	2,68
30,00	77,680	1,08077	2,69
40,00	102,85	1,10832	2,71
50,00	127,41	1,13588	2,72
60,00	151,51	1,16359	2,73

Figura 9: Curva X_1 em função de a para o sistema La(III)-Azoteto .



VII-1-2- Outras Medidas Potenciométricas

Tentativas realizadas para a determinação da constante de formação da espécie LaN_3^{2+} , através de titulação potenciométrica numa região de pH ao redor de 4,5 em um meio tamponado onde a relação $\text{HN}_3:\text{N}_3^-$ era 1:2, não nos levaram a resultados satisfatórios, devido ao desprendimento de ácido azotídrico que se torna acentuado nesta acidez, não sendo possível obter estabilização do potenciômetro para a leitura do potencial a medida que vai se processando a titulação e, portanto, não foi possível obter resultados concordantes entre várias titulações.

Diante deste fato, resolvemos tentar fazer a determinação para soluções isoladas, e não através de titulação, com o fim de poder controlar melhor o efeito do desprendimento do ácido azotídrico em função do tempo. Isto foi feito porque observamos - que nestas condições de acidez, o potencial medido e, portanto, a concentração hidrogeniônica variava com o tempo, devido ao desprendimento de ácido azotídrico.

Então, o que fizemos foi medir o potencial em função do tempo e depois extrapolar para o tempo igual a zero.

Objetivando testar este método, redeterminamos a constante de dissociação do ácido azotídrico. Inicialmente pipetamos 7,00 ml de uma solução de ácido perclórico 10,06 mM em força iônica 1,0M com perclorato de sódio, na cela, medindo-se o potencial para se calcular o valor de E^0 . A seguir, adicionou-se 0,50 ml de uma solução 330,7 mM em força iônica 1,0M de ácido perclórico e 0,50 ml de uma solução 1000,0 mM de azoteto de sódio e com o auxílio de um cronômetro registramos os valores dos potenciais medidos em função do tempo, de minuto a minuto. Repetimos essa expe

riência várias vezes, obtendo-se uma reprodutibilidade dentro de 0,3 mV.

A f.e.m. da seguinte cela foi medida:

Eletrodo	H M HClO_4		0,025M NaCl	
+ de	A M NaN_3	NaClO_4	0,975M NaClO_4	Ag, AgCl -
Vidro	NaClO_4 para I = 1,0M	1,00M		

Os dados obtidos encontram-se na tabela 14 e figura 10A. O potencial tomado para os cálculos foi aquele obtido por extrapolação a $t = 0$. A constante de dissociação do ácido azotídrico calculada por este método foi de $(3,60 \cdot 10^{-5})\text{M}$, o que concorda com a determinada na secção IV-3. Os cálculos foram feitos utilizando-se as equações 1 e 4.

Para a determinação da constante de formação da espécie LaN_3^{2+} , utilizou-se o mesmo procedimento da determinação da constante de dissociação do ácido azotídrico.

A seguinte cela foi usada para as medidas de força eletromotriz:

Eletrodo	C M $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$		0,025M NaCl	
+ de	A M NaN_3	NaClO_4	0,975M NaClO_4	Ag, AgCl -
Vidro	H M HClO_4	1,00M		
	NaClO_4 para I = 1,0M			

Os dados obtidos para uma das concentrações acham-se na tabela 14 e figura 10B.

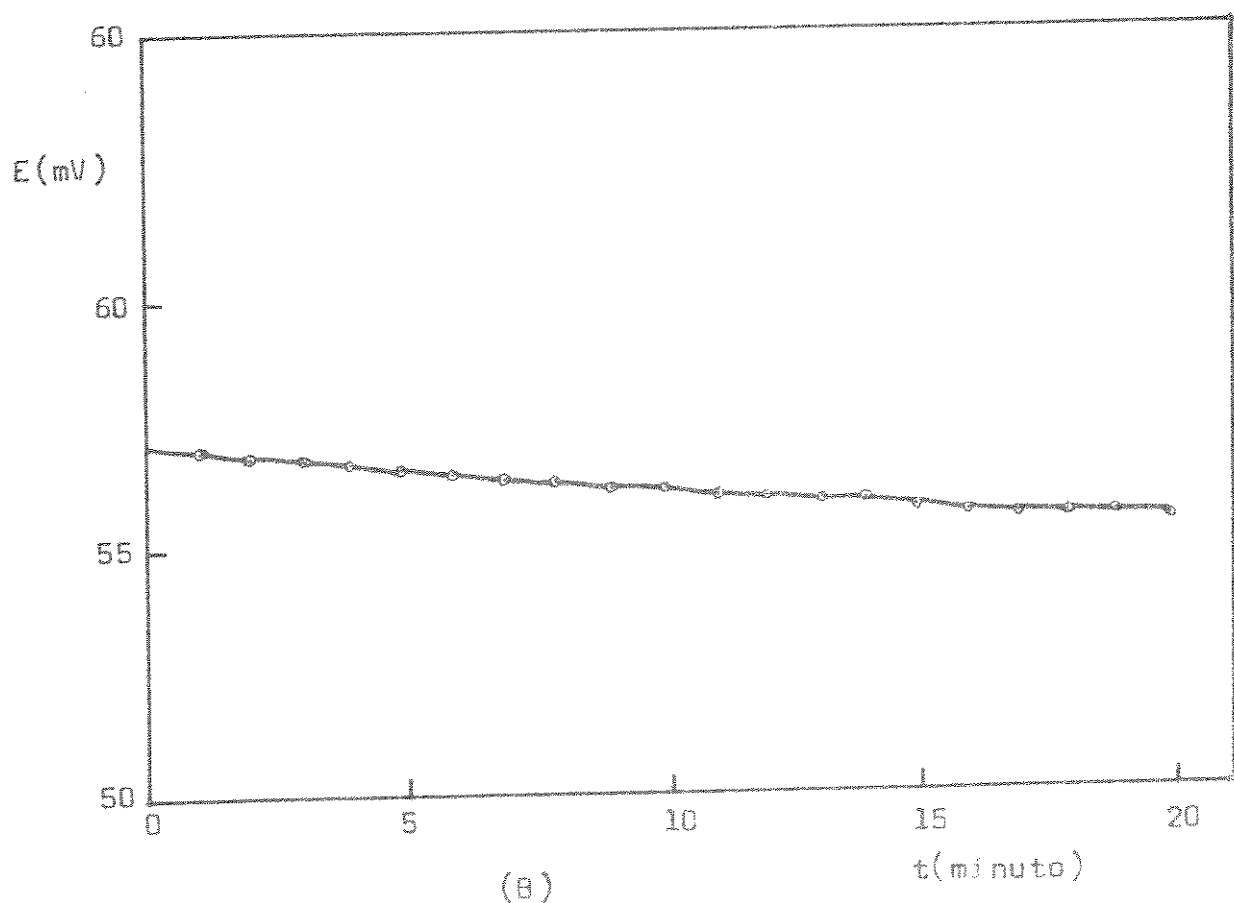
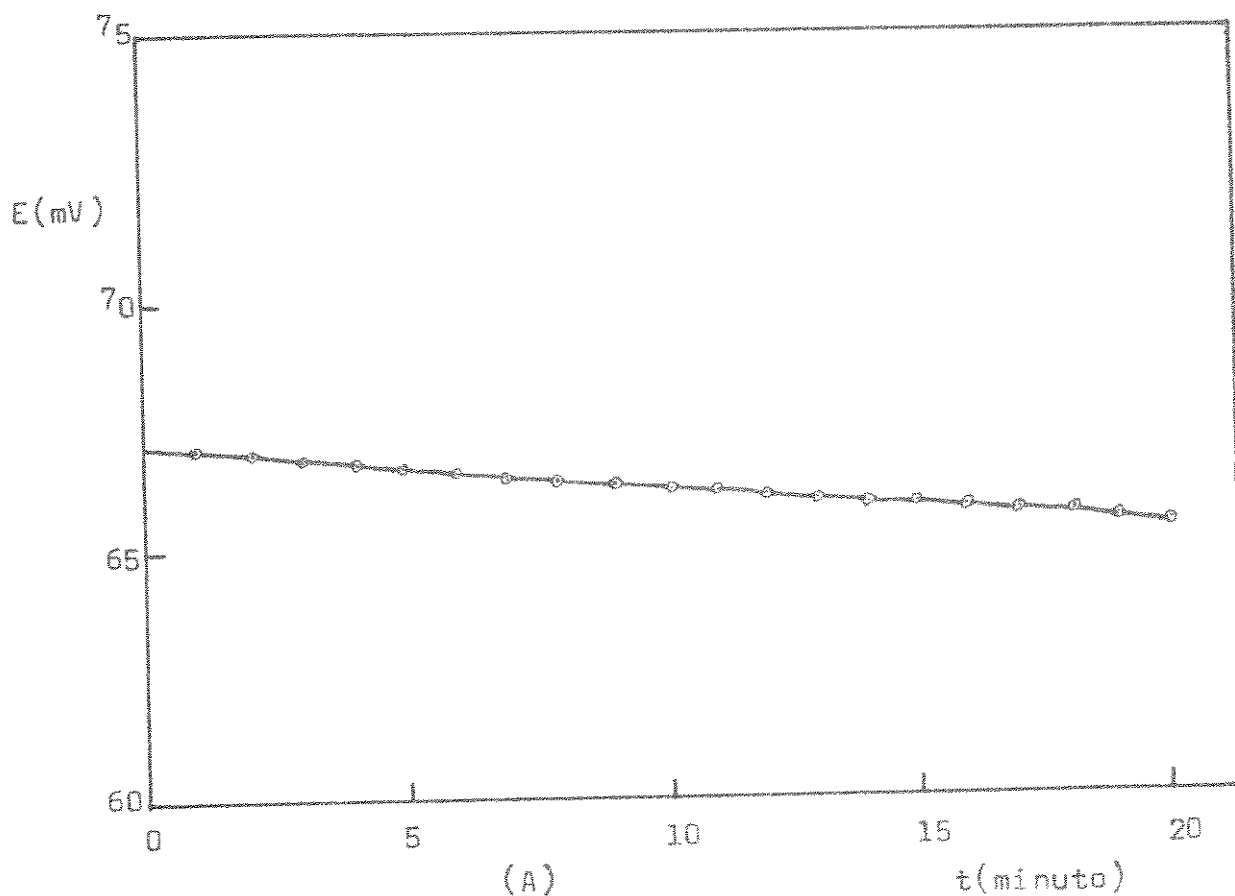
Tabela 14: Dados Referentes às Medidas de Potenciais Em que a Constante é Calculada Para Cada Ponto Individual. (A) Para o sistema HN_3 ; (B) Para o sistema La(III)-Azoteto .

A:
$$\begin{cases} H = 29,47 \text{ mM} \\ A = 62,5 \text{ mM} \\ C_{\text{NaClO}_4} = 1,00 \text{ M} \end{cases}$$

B:
$$\begin{cases} C_m = 42,91 \text{ mM} \\ H = 21,03 \text{ mM} \\ A = 62,5 \text{ mM} \\ C_{\text{NaClO}_4} = 1,00 \text{ M} \end{cases}$$

	(A)	(B)
t(minuto)	E(mV)	E(mV)
1,0	67,0	57,1
2,0	66,8	57,0
3,0	66,8	56,9
4,0	66,7	56,8
5,0	66,6	56,7
6,0	66,5	56,6
7,0	66,4	56,5
8,0	66,3	56,4
9,0	66,2	56,3
10,0	66,2	56,2
11,0	66,1	56,2
12,0	66,1	56,1
13,0	66,0	56,0
14,0	66,0	55,9
15,0	65,8	55,9
16,0	65,7	55,8
17,0	65,6	55,8
18,0	65,6	55,7
19,0	65,6	55,6
20,0	65,5	55,5
$E^0 = 333,0 \text{ mV}$		$E^0 = 334,3 \text{ mV}$

Figura 10: Curvas de E versus t. (A) para determinação da constante de dissociação do HN_3 ; (B) para o sistema La(III) -Azoteto.



VII-1-2-1- Cálculos

O número médio de ligantes, $\bar{n}$, para um sistema mononuclear é expresso pela equação 11. No caso em que somente o primeiro complexo é formado, a equação 11 se reduz a:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 a [M]}{[M] + \beta_1 a [M]}$$

e consequentemente, após simplificação:

$$\bar{n} = \frac{a}{1 + \beta_1 a}$$

Isolando-se β_1 , vem:

$$\beta_1 = \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) a} \quad (21)$$

Esta equação será usada para o cálculo da constante de formação do complexo LaN_3^{2+} .

VII-1-2-2- Resultados Obtidos

As concentrações do metal, do ácido e do ligante, e também o potencial medido bem como os dados calculados encontram-se nas tabelas 15 e 16.

O valor de β_1 encontrado para a espécie formada entre os íons La(III) e azoteto foi de $(4,4 \pm 1,6)\text{M}^{-1}$.

TABELA 15:
Determinação da constante de formação LaN_3^{2+} .

C_M (mM)	C_H (mM)	E (mV)	E^0 (mV)	$h \cdot 10^5 M$	H (mM)	A (mM)	$A-H+h$ (mM)	a (mM)	$\bar{n}$	$\rho_1 (M^{-1})$
49,04	320,6	57,2	334,3	2,071	21,03	62,5	41,49	36,62	0,113	3,5
49,04	320,6	57,2	334,3	2,071	21,03	62,5	41,49	36,62	0,113	3,5
49,04	330,7	57,5	334,2	2,103	21,66	62,5	40,86	37,15	0,086	2,5
49,04	320,6	57,3	334,5	2,063	21,03	62,5	41,49	36,76	0,110	3,4
49,04	320,6	55,5	334,6	1,916	45,94	142,9	96,98	86,52	0,298	4,9
49,86	400,8	65,0	334,8	2,772	25,20	62,5	37,33	32,78	0,104	3,5
49,86	400,8	66,2	334,8	2,883	25,20	62,5	37,33	31,52	0,133	4,9
49,86	400,8	64,8	334,6	2,751	25,20	62,5	37,33	33,03	0,099	3,3
49,86	400,8	65,5	335,0	2,783	25,20	62,5	37,33	32,65	0,107	3,7
49,86	400,8	65,7	334,6	2,849	25,20	62,5	37,33	31,90	0,124	4,4
49,86	501,0	76,2	334,5	4,304	31,46	62,5	31,08	26,35	0,108	4,6
49,86	501,0	76,4	334,3	4,372	31,46	62,5	30,23	25,94	0,118	5,2
49,04	501,0	76,8	334,6	4,389	32,31	62,5	30,23	26,54	0,086	3,5
49,04	501,0	76,7	334,6	4,372	32,31	62,5	24,84	26,64	0,084	3,4
49,86	601,2	87,3	335,0	6,502	37,72	62,5	24,84	20,41	0,090	4,7
49,86	601,2	87,0	334,9	6,452	37,72	62,5	24,84	21,07	0,086	4,5
49,86	601,2	86,3	334,8	6,303	37,72	62,5	24,84	21,57	0,075	3,8
49,86	601,2	86,7	334,8	6,402	37,72	62,5	24,84	21,23	0,083	4,3
49,86	701,4	100,4	334,4	10,91	43,97	62,5	18,64	14,51	0,095	7,2
49,04	701,4	99,7	334,5	10,78	44,83	62,5	17,78	14,98	0,065	4,6
49,04	701,4	99,5	334,5	10,66	44,83	62,5	17,78	15,15	0,061	4,3
49,04	701,4	100,0	334,5	10,87	44,83	62,5	17,78	14,85	0,068	4,9
49,04	701,4	101,1	334,7	11,26	44,83	62,5	17,78	14,34	0,080	6,1

TABELA 16

Determinação da constante de formação LaN_3^{2+} .

C_M (mM)	C_A (mM)	E (mV)	E^0 (mV)	$h \cdot 10^5$ (M)	H (mM)	A (mM)	$A-H+h$ (mM)	a (mM)	$\bar{n}$	β_1 (M^{-1})
22,16	320,6	55,2	334,9	1,871	20,14	62,5	42,38	38,82	0,184	5,8
22,16	320,6	55,1	334,9	1,864	20,14	62,5	42,38	38,97	0,176	5,5
22,16	320,6	55,1	335,0	1,857	20,14	62,5	42,38	39,12	0,168	5,2
22,16	400,8	64,0	334,9	2,636	25,15	62,5	37,38	34,41	0,153	5,2
22,16	400,8	63,9	335,0	2,615	25,15	62,5	37,38	34,68	0,139	4,7
22,16	400,8	64,2	335,2	2,625	25,15	62,5	37,38	34,55	0,146	4,9
22,16	601,2	84,7	334,9	5,899	37,67	62,5	24,89	23,02	0,096	4,6
22,16	601,2	85,0	334,9	5,968	37,67	62,5	24,89	22,75	0,110	5,4
22,16	601,2	84,6	334,9	5,876	37,67	62,5	24,89	23,11	0,092	4,4
22,16	601,2	85,6	334,9	6,109	37,67	62,5	24,89	22,22	0,138	7,2
20,44	320,6	54,4	334,3	1,857	20,51	62,5	42,01	39,84	0,121	3,5
20,44	320,6	54,5	334,5	1,850	20,51	62,5	42,01	39,99	0,113	3,2

 $\beta_1, \text{LaN}_3^{2+}$ médio = $(4,4 \pm 1,6) M^{-1}$

VIII - ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA ESPÉCIE LaN_3^{2+}

Com o objetivo de confirmar o valor da constante de estabilidade do complexo LaN_3^{2+} obtida pelo método potenciométrico, resolvemos estudá-la por via espectrofotométrica.

Como a espécie LaN_3^{2+} não apresenta nenhuma banda de absorção na região do visível e ultravioleta, não é possível utilizar um método direto para a determinação da constante de estabilidade do complexo. Por esta razão, utilizou-se um método indireto para a sua determinação, baseado na medida da diminuição de absorbância de um complexo auxiliar.

Escolhemos como complexo auxiliar o CoN_3^+ , que já foi utilizado na determinação da constante de formação da espécie MnN_3^+ (31), e que apresenta uma banda de absorção no ultravioleta, com máximo em 290 nm.

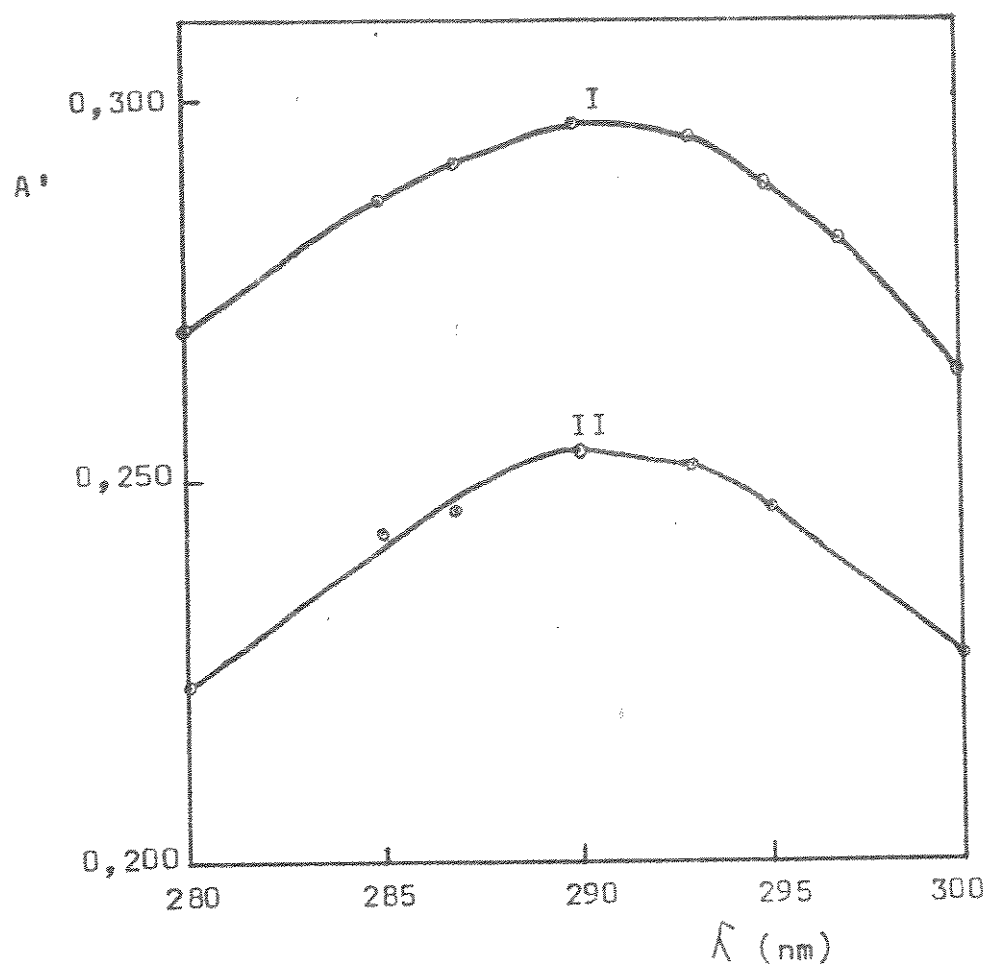
A formação da espécie LaN_3^{2+} , pode ser mostrada através de medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta. Dessa forma, ao adicionarmos ions La (III) a uma solução contendo ions Co (II) e azoteto, observamos um abaixamento da absorbância - devido ao deslocamento do equilíbrio:



o qual foi atribuído a formação da espécie LaN_3^{2+} .

Na figura 11 temos o espectro de absorção de uma solução contendo ions Co^{2+} e N_3^- , sendo $C_{\text{Co}^{2+}} \gg C_{\text{N}_3^-}$ e um espectro de absorção de uma solução de mesma concentração de ions Co^{2+} e N_3^- - que a anterior, porém, agora estando os ions La (III) presentes. O pH e a força iônica de ambas as soluções foram ajustados para o mesmo valor. Acreditamos que essa diminuição da absorbância evidencia a formação da espécie LaN_3^{2+} uma vez que $C_{\text{La}^{3+}} \gg C_{\text{N}_3^-}$.

Figura 11: Espectro de Absorção.



	$C_{Co(C10_4)_2}$	A	$C_{La(C10_4)_3}$
I	0,1128 M	4,39 ⁷ mm	-
II	0,1128 M	4,39 ⁷ mm	0,1108 M

pH = 4,68

I = 1,0 M

VIII -1- Recálculo da Constante de Formação do Complexo CoN_3^+

A fim de se fazer uma confirmação do valor da constante de formação e das absortividades do complexo CoN_3^+ , medimos o pH e a absorbância de algumas soluções contendo concentrações variáveis dos ions Co (II) , e uma concentração constante de ions azoteto. Todas as soluções tiveram sua força iônica ajustadas para 1,0M e as medidas foram feitas a 25°C.

A constante de dissociação do ácido azotídrico é dada pela seguinte expressão:

$$K_a = \frac{h \cdot a}{[\text{HN}_3]} \quad (22)$$

e a constante de formação do complexo CoN_3^+ é dada pela expressão:

$$\beta_1 = \frac{[\text{CoN}_3^+]}{[\text{Co}^{2+}] \cdot a} \quad (23)$$

A concentração total dos ions azoteto é dada por:

$$A = a + [\text{HN}_3] + [\text{CoN}_3^+] \quad (24)$$

Substituindo-se 22 e 23 em 24, vem:

$$A - [\text{CoN}_3^+] = \frac{[\text{CoN}_3^+]}{[\text{Co}^{2+}] \cdot \beta_1} + \frac{h \cdot [\text{CoN}_3^+]}{K_a \cdot [\text{Co}^{2+}] \cdot \beta_1}$$

que se torna:

$$A - [\text{CoN}_3^+] = \frac{[\text{CoN}_3^+]}{[\text{Co}^{2+}] \cdot \beta_1} \left(1 + \frac{h}{K_a}\right)$$

e conseqüentemente:

$$\beta_1 = \frac{[\text{CoN}_3^+]}{[\text{Co}^{2+}] \cdot (A - [\text{CoN}_3^+])} \left(1 + \frac{h}{K_a}\right) \quad (25)$$

Como:

$[\text{Co}^{2+}] = C_{\text{Co}^{2+}} - [\text{CoN}_3^+]$, a equação 25 se torna:

$$\beta_1 = \frac{[\text{CoN}_3^+]}{(C_{\text{Co}^{2+}} - [\text{CoN}_3^+]) (A - [\text{CoN}_3^+])} \left(1 + \frac{h}{K_a}\right) \quad (26)$$

Os valores de $[\text{CoN}_3^+]$ em cada solução foram calculados através da relação:

$$[\text{CoN}_3^+] = \frac{A'}{\varepsilon} \quad (27)$$

Calculamos o valor da constante de formação do complexo CoN_3^+ para cada solução, através da relação 26 e utilizamos $\varepsilon = 252$ em 290 nm, que é um valor bem determinado em trabalhos anteriores (24, 31 e 32).

Na tabela 17 encontram-se os dados experimentais e os valores de β_1 obtidos, calculados para cada solução usando a equação 26. O valor médio de β_1 encontrado foi de $(5,4 \pm 0,2) \text{ M}^{-1}$, - que foi utilizado nos cálculos da constante de formação do complexo LaN_3^{2+} . Esse valor está em boa concordância, dentro dos erros

Tabela 17: Verificação do Valor de ϵ_1 da Espécie CoN_3^+ Empregando-se a Equação 26.

$C_{\text{Co}^{2+}} \cdot 10^2$ (m)	A (mm)	pH	A' (290nm)	$(1+h/K_a)$	$\text{CoN}_3^+ \cdot 10^4$ (m)	ϵ_1 (m^{-1})
2,820	4,397	4,92	0,112	1,334	4,444	5,40
5,640	4,397	4,84	0,195	1,402	7,738	5,38
14,10	4,397	4,64	0,346	1,637	13,73	5,32
16,92	4,397	4,55	0,377	1,777	14,96	5,46
19,74	4,397	4,52	0,400	1,830	15,87	5,28

$$\epsilon_{\text{CoN}_3^+}, 290 \text{ nm} = 252.$$

experimentais, com o valor de $(5,6 \pm 0,1) \text{ M}^{-1}$ encontrado na literatura (31).

VIII-2- Determinação da Constante de Formação da Espécie LaN_3^{2+}
usando CoN_3^+ como Complexo Auxiliar

A constante de formação da espécie formada pela -
 reação entre ions La (III) e ions azoteto



é dada pela expressão:

$$\beta_1 = \frac{[\text{LaN}_3^{2+}]}{[\text{La}^{3+}] \cdot a} \quad (28)$$

A equação 23 pode ser escrita da seguinte forma:

$$a = \frac{[\text{CoN}_3^+]}{[\text{Co}^{2+}] \beta_{1,\text{Co}}} = \frac{A'}{\epsilon \cdot \beta_{1,\text{Co}} (C_{\text{Co}^{2+}} - \frac{A'}{\epsilon})} \quad (29)$$

Por outro lado, a concentração analítica total do
 ligante N_3^- , A, é dada por:

$$A = a + [\text{HN}_3] + [\text{CoN}_3^+] + [\text{LaN}_3^{2+}] \quad (30)$$

de onde vem que:

$$[\text{LaN}_3^{2+}] = A - a - [\text{HN}_3] - [\text{CoN}_3^+] \quad (31)$$

Substituindo-se 22 e 27 em 31, temos:

$$[\text{LaN}_3^+] = A - a - \frac{h \cdot a}{K_a} - \frac{A'}{\epsilon}$$

que rearranjada fica:

$$[\text{LaN}_3^{2+}] = A - a(1 + \frac{h}{K_a}) - \frac{A'}{\epsilon} \quad (32)$$

Considerando-se que nas nossas condições experimentais $C_{\text{La}^{3+}} \gg C_{\text{N}_3^-}$, podemos aproximar:

$$C_{\text{La}^{3+}} \approx [\text{La}^{3+}] \quad (33)$$

onde:

$$C_{\text{La}^{3+}} = \text{concentração molar total de } \text{La}^{3+},$$

$$[\text{La}^{3+}] = \text{concentração molar de ions La (III)}.$$

No emprego deste método, preparamos diversas soluções contendo concentrações conhecidas de ions Co^{2+} , La^{3+} e N_3^- , nas quais medimos o pH e a absorbância de cada uma delas.

Na tabela 18 mostramos os dados experimentais referentes às medidas de absorbância, pH, e as concentrações dos reagentes utilizados, que se referem à determinação da constante de formação do complexo LaN_3^{2+} .

Na tabela 19, apresentamos os dados referentes aos cálculos da constante de estabilidade da espécie LaN_3^{2+} , nos comprimentos de onda 285, 287, 290, 293, 295 e 300 nm, em força iônica 1,0M e a 25°C. Os valores de ϵ tomados para os cálculos, e que foram retirados da literatura (32), e por nós confirmados, são $2,45 \cdot 10^2$, $2,46 \cdot 10^2$, $2,52 \cdot 10^2$, $2,51 \cdot 10^2$, $2,45 \cdot 10^2$ e $2,23 \cdot 10^2$, para os comprimentos de onda de 285, 287, 290, 293, 295 e 300 nm,

respectivamente.

O valor obtido para a constante de estabilidade da espécie LaN_3^{2+} , foi de $(4,2 \pm 1,0) \text{ M}^{-1}$, que é uma média dos valores obtidos nos seis comprimentos de onda utilizados.

TABELA 18

Dados referentes a determinação da constante de formação da espécie LaN_3^{2+} utilizando-se o CoN_3^+ como complexo auxiliar.

$\text{C}_{\text{Co}^{2+}} \times 10^2$ (M)	$\text{C}_{\text{La}^{3+}} \times 10^2$ (M)	A (mm)	pH	$(1 + h/Ka)$	Absorbância					
					285	287	290	293	295	300
5,076	13,85	4,397	4,30	2,388	0,091	0,093	0,095	0,094	0,093	0,086
5,076	9,234	4,397	4,31	2,345	0,095	0,098	0,099	0,098	0,097	0,089
10,15	7,849	4,397	4,23	2,634	0,165	0,167	0,169	0,168	0,167	0,157
7,332	12,00	4,397	4,25	2,547	0,120	0,123	0,124	0,124	0,123	0,115
9,024	11,08	4,397	4,23	2,647	0,144	0,147	0,149	0,149	0,148	0,137
7,332	9,234	4,397	4,96	1,301	0,192	0,197	0,204	0,204	0,201	0,186
9,024	9,234	4,397	5,09	1,225	0,238	0,246	0,254	0,253	0,246	0,229
5,076	6,002	4,397	4,83	1,411	0,146	0,149	0,154	0,154	0,151	0,137
7,896	12,93	4,397	4,62	1,668	0,174	0,178	0,183	0,182	0,171	0,166
7,896	11,81	4,397	4,58	1,722	0,173	0,177	0,182	0,180	0,178	0,166
7,896	9,234	4,397	4,64	1,637	0,181	0,186	0,190	0,188	0,187	0,167
7,896	6,926	4,397	4,66	1,603	0,192	0,197	0,201	0,201	0,197	0,179
14,10	9,234	4,397	4,74	1,504	0,299	0,308	0,314	0,314	0,310	0,283
11,28	11,08	4,397	4,68	1,585	0,243	0,246	0,254	0,252	0,249	0,227

TABELA 10:
Determinação da constante de formação do complexo LaN_3^{2+} . Empregando-se Con^+ como complexo Auxiliar - Aplicação das Equações 28, 29, 32 e 33.

$c_{\text{La}}^{3+} \times 10^2$ (M)	285		287		290		293		295		300	
	a (mM)	$[\text{LaN}_3^{2+}] \cdot 10^4 \text{ M}$	a (mM)	$[\text{LaN}_3^{2+}] \cdot 10^4 \text{ M}$	a (mM)	$[\text{LaN}_3^{2+}] \cdot 10^4 \text{ M}$	a (mM)	$[\text{LaN}_3^{2+}] \cdot 10^4 \text{ M}$	a (mM)	$[\text{LaN}_3^{2+}] \cdot 10^4 \text{ M}$	a (mM)	$[\text{LaN}_3^{2+}] \cdot 10^4 \text{ M}$
13,85	1,365	7,660	1,390	7,007	1,386	7,111	1,391	6,964	1,410	6,453	1,418	6,258
9,234	1,426	6,564	1,450	6,025	1,444	6,169	1,450	6,018	1,486	5,082	1,468	5,565
7,649	1,237	4,654	1,247	4,337	1,232	4,821	1,244	4,430	1,275	3,456	1,293	2,860
12,00	1,245	7,352	1,272	6,584	1,251	7,181	1,256	7,034	1,277	6,431	1,312	5,403
11,08	1,214	5,956	1,234	5,318	1,221	5,727	1,226	5,575	1,248	4,894	1,269	4,227
9,234	2,001	10,10	2,045	9,357	2,067	8,977	2,076	8,837	2,096	8,503	2,131	7,906
9,234	2,015	9,570	2,075	8,550	2,092	8,266	2,092	8,266	2,084	8,405	2,132	7,588
6,002	2,210	6,977	2,236	6,357	2,257	6,018	2,266	5,865	2,276	5,693	2,269	5,815
12,93	1,631	8,833	1,713	8,166	1,719	8,036	1,716	8,090	1,652	9,443	1,762	7,128
11,81	1,671	8,137	1,703	7,449	1,709	7,311	1,697	7,571	1,720	7,091	1,762	6,177
9,234	1,749	7,951	1,790	7,100	1,785	7,204	1,773	7,448	1,838	6,747	1,773	7,454
6,926	1,856	6,375	1,897	5,547	1,890	5,701	1,897	5,547	1,905	5,388	1,902	5,456
9,234	1,617	7,453	1,659	6,497	1,651	6,678	1,658	6,528	1,677	6,100	1,682	5,985
11,08	1,643	8,014	1,656	7,716	1,670	7,426	1,663	7,571	1,684	7,124	1,686	7,061

$$\beta_{1\text{LaN}_3^{2+}} \text{ médio} = (4,2 \pm 1,0) \text{M}^{-1}$$

IX- DETALHES EXPERIMENTAIS

IX-1- Perclorato de Sódio:

O perclorato de sódio foi preparado pelo tratamento de carbonato de sódio com ácido perclórico, de acordo com a literatura (33). A solução estoque obtida foi padronizada por pesagem, pipetando-se 2,00 ml desta em cadinho de porcelana, secando-se previamente com lâmpada infravermelho e posteriormente a peso constante na estufa a 120°C.

IX-2- Azoteto de Sódio

É necessário a purificação do azoteto de sódio para a eliminação de ferro e hidróxido de sódio, usualmente presentes em baixo teor.

O sal foi dissolvido em água, a cerca de 90°C, até alcançar a saturação. A solução foi filtrada e a seguir adicionou-se igual volume de etanol. O sal separado após resfriamento, foi recolhido por filtração e lavado várias vezes em etanol, deixando-se secar em dessecador à vácuo com cloreto de cálcio. Posteriormente, deixou-se o sólido na estufa a 110°C durante algumas horas. Preparou-se uma solução estoque desse sal, fazendo-se a sua padronização pelo tratamento de um volume conhecido da mesma, com uma solução padrão de ácido perclórico. A seguir, a solução foi fervida para eliminar completamente o ácido azotídrico e o excesso de ácido perclórico foi titulado com uma solução padrão de hidróxido de sódio.

IX-3- Perclorato de Cobalto

Foi preparado pelo tratamento de carbonato de cobalto, com baixo teor em níquel, com ácido perclórico 20% até o ponto em que resta um pequeno resíduo de carbonato de cobalto sem dissolver, que é então filtrado. O perclorato de cobalto foi então cristalizado por evaporação. O sólido obtido por filtração foi redissolvido em água, obtendo-se uma solução estoque que foi padronizada pelo método gravimétrico com α -nitroso β -naftol, de acordo com a literatura (34).

IX-4- Perclorato de Lantânio

O perclorato de lantânio foi preparado pelo tratamento do óxido de lantânio com ácido perclórico 20% até o ponto em que resta um pequeno resíduo de óxido sem dissolver, que é filtrado. A solução estoque foi padronizada com uma solução de EDTA, que por sua vez foi padronizada com óxido de ítrio de acordo com a indicação de Kolthoff e Elving (35).

IX-5- Aparelhagem:

IX-5-1- Potenciômetro

Para as medidas de força eletromotriz e pH foram utilizados um eletrodo de vidro Metrohm EA 109, um eletrodo de prata-cloreto de prata preparado de acordo com Brown (36) e um potenciômetro Metrohm "Compensator E 388".

IX-5-2- Espectrofotômetro

As medidas de absorbância foram executadas em um espectrofotômetro Zeiss, modelo PMQ II, empregando-se cubas de sílica de 1,00 cm de espessura.

IX-5-3- Calorímetro

As medidas dos efeitos térmicos foram feitas no -
sistema calorimétrico de precisão "LKB-8700".

X- SUMÁRIO

Com a finalidade de tentarmos aplicar algumas - técnicas importantes utilizadas no estudo da formação de comple_xos em solução, com especial ênfase à técnica potenciométrica, - desenvolvemos os seguintes tópicos:

1- Primeiramente, redeterminamos a constante de dissociação do ácido azotídrico em força iônica 1,0M e temperatura de 25°C, a fim de se testar o sistema de medidas.

2- Reestudamos a seguir, a formação da espécie - CoN_3^+ potenciometricamente, nas mesmas condições que foi estudada por via espectrofotométrica, a fim de comparação.

3- Determinamos a entalpia de formação do complexo CoN_3^+ em força iônica 1,0M e a 25°C. Neste caso utilizamos a calorimetria clássica (quebra de ampolas).

4- Estudamos o sistema La(III)-Azoteto, por via potenciométrica, utilizando-se os métodos de titulação potencio_métrica e um método em que a constante é calculada em cada ponto. O estudo foi feito em força iônica 1,0M e a 25°C.

5- Finalmente, fizemos um estudo espectrofotométrico do sistema La(III)- N_3^- , para fins de confirmar a formação da espécie LaN_3^{2+} e também, para comparar o valor de Q_1 obtido - por esta técnica com aquele resultante da aplicação da técnica potenciométrica. O método utilizado foi o de deslocamento em que o complexo CoN_3^+ foi usado como complexo auxiliar.

SUMMARY

With the objective of the application of some relevant techniques which are used in the study of the formation of complexes in solution, with special emphasis to potentiometry, in the study of the system Lanthanum(III)-Azide, the following topics were developed:

1- Firstly, we have redetermined the dissociation constant of hydrazoic acid in ionic strength 1,0M and at 25°C, with the purpose of checking the equipment used.

2- We have studied the formation of the species CoN_3^+ potentiometrically, under the same conditions of ionic strength and temperature at which the same system was studied spectrophotometrically.

3- We have determined the formation enthalpy of the species CoN_3^+ , in ionic strength 1,0M and at 25°C, by classical calorimetric technique.

4- We have studied the system La(III)-N_3^- , potentiometrically, by using potentiometric titration technique and also a method where the constant is calculated at each point. The studies were made in ionic strength 1,0M and at 25°C.

5- Finally, we have made a spectrophotometric study of system La(III)-N_3^- , with the objective to confirm the formation of the species LaN_3^{2+} and to determine its formation constant. We have employed a displacement method, which involves the use of the species CoN_3^+ as an auxiliary species.

XI- BIBLIOGRAFIA

- 1- F.J.C.Rossotti e H.S.Rossotti, "The Determination of Stability Constants", Mc-Graw-Hill Book Company, Inc., Cap. 1, 2 e 7 (1961).
- 2- F.J.C.Rossotti, H.S.Rossotti e R.J.Whewell, J.Inorg.Nucl. - Chem., 33, 2051 (1971).
- 3- H.Grossmann, Z.Anorg.Chem., 43, 356 (1905).
- 4- G.Biedermann e L.G.Sillén, Arkiv Kemi, 5, 425 (1953).
- 5- A.J.Zielen e J.C.Sullivan, J.Phys.Chem., 66, 1065 (1962).
- 6- A.J.Zielen e D.Cohen, Idem, 74, 394 (1970).
- 7- L.G.Sillén, "Equilibrium Concepts in Natural Water Systems", Advances in Chemistry Series, n° 67, American Chemical Society, (1967), pag.44-56.
- 8- H.S.Rossotti, Talanta, 21, 809 (1974).
- 9- O.Ginstrup, Acta Chem.Scand., 24, 875 (1970).
- 10- L.G.Sillén, J.Inorg.Nucl.Chem., 8, 176 (1958).
- 11- L.G.Sillén, Pure and Appl.Chem., 17, 55 (1968).
- 12- H.Irving e H.S.Rossotti, J.Chem.Soc., 3397 (1953).
- 13- B.P.Block e G.H.Mc-Intyre, Jr., J.Am.Chem.Soc., 75, 5667 (1953).
- 14- L.G.Sillén e A.E.Martell, "Stability Constants of Metal Ion Complex" - Chem.Society, London (1964).
- 15- G.J.Moody e J.C.R.Thomas, Talanta, 19, 623 (1972).
- 16- E.Burns e F.D.Chang, J.Phys.Chem., 63, 1314 (1959).
- 17- J.H.Boughton e R.N.Keller, J.Inorg.Nucl.Chem., 28, 2851 (1966).
- 18- D.Bunn, F.S.Dainton e S.Duckworth, Trans.Faraday Soc., 57, 1131 (1961).
- 19- L.A.D'Orazio e R.H.Wood, J.Phys.Chem., 67, 1435 (1963).
- 20- S.Ahrland e E.Avsar, Acta Chem.Scand., A29, 881 (1975).
- 21- F.Maggio, V.Romano e L.Pellerito, Ann.Chim.(Rome), 57, 191 (1967).
- 22- P.Senise, J.Am.Chem.Soc., 81, 4196 (1959).
- 23- R.Abueittah e S.Elmakabaty, J.Inorg.Nucl.Chem., 32, 3337 (1970).

- 24- P.Senise e O.E.S.Godinho, Idem, 32, 3641 (1970).
- 25- S.Fronaeus, Acta Chem.Scand., 4, 72 (1950).
- 26- R.A. Jorge - "Termoquímica dos adutos entre trifenil fosfinóxido e cloretos de zinco, cádmio e mercúrio (II)" - Tese de Mestrado - Instituto de Química - Unicamp - 1976.
- 27- Catálogo de Apresentação do Sistema Calorimétrico LKB-8700 - LKB Produkter, Bromma, Suécia.
- 28- Manual do Sistema Calorimétrico LKB-8700 - LKB Produkter AB - Bromma, Suécia.
- 29- S.Ahrland, Helv.Chim.Acta., 50, 306 (1967).
- 30- El-Ezaby e I.E.Abdel-Aziz, J.Inorg.Nucl.Chem., 37, 2013 (1973).
- 31- L.M.Aleixo - "Estudo da Reação Entre Ions Mn(II) e Ions Azoteto em Solução Aquosa", Tese de Mestrado - I.Q.-Unicamp-1975.
- 32- O.E.S.Godinho - "Estudo da Reação de Ions Metálicos com Ions Azoteto em Solução Aquosa e seu Aproveitamento Analítico" - Tese de Doutorado - F.F.C.L.-USP-São Paulo-1969.
- 33- H.H.Willard e G.F.Smith, J.Am.Chem.Soc., 44, 2816 (1922).
- 34- F.J.Welcher, "Organic Analytical Reagent", D.VanNostrand Co. Inc., New York, 1949, vol.III.
- 35- I.M.Kolthoff e P.J.Elving, "Treatise on Analytical Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963, pag.57 vol.8.
- 36- A.S.Brown, J.Am.Chem.Soc., 56, 646 (1934).