



INSTITUTO DE QUÍMICA

TESE DE DOUTORAMENTO



EFEITOS DE IONS NA HIDRÓLISE ÁCIDA DOS
TRIS-COMPLEXOS DE FERRO(II) COM
2,2'-BIPYRIDINA E 1,10-FENANTROLINA

(Matthieu Tubino)

Orientador: Prof. Dr. Eduardo J.S. Vichi

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

- 1978 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aprovado

11/09/78

Ed. S. 17

Heungu 2707

João Onofre

~~Augusto~~

Wolmar

Dedico este trabalho
a meu filho,
Lucas.

Evolução

Se devassássemos os labirintos
Dos eternos princípios embrionários,
A cadeia de impulsos e de instintos,
Rudimentos dos seres planetários;

Tudo o que a poeira cósmica elabora
Em sua atividade interminável,
O anseio da vida, a onda sonora,
Que percorrem o espaço imensurável;

Veríamos o evolver dos elementos,
Das origens às súbitas ascensões,
Transformando-se em luz, em sentimentos,
No assombroso prodígio das esteses;

No profundo silêncio dos inermes,
Inferiores e rudimentares,
Nos rochedos, nas plantas e nos vermes,
A mesma luz dos corpos estelares!

É que, dos invisíveis microcosmos,
Ao monólito enorme das idades,
Tudo é clarão da evolução do cosmos,
Imensidade nas imensidades!

Nós já fomos os germes doutras eras,
Enjaulados no cárcere das lutas;
Viemos do princípio das moneras,
Buscando as perfeições absolutas.

Augusto dos Anjos
(póstumo)

PREFÁCIO

Embora tenhamos tido a intenção de tornar, o presente trabalho, o mais completo possível, devemos reconhecer que ficamos algo aquém da meta inicial. Isto, por um lado, poderia ser atribuído às condições experimentais em que operamos mas, na realidade, achamos que o fator principal foi a sofisticação dos sistemas em estudo que, a princípio, se mostraram bastante simples. De qualquer maneira procuramos tratar os resultados experimentais de modo a obter um máximo de conclusões, por discutíveis que estas sejam. Em alguns casos concluímos com idéias já conhecidas, embora possa parecer pela exposição que não levamos em conta tal fato. No entanto, a nossa intenção é mostrar que podemos chegar a estas conclusões pelos parâmetros por nós definidos.

O trabalho foi dividido, a começar pela revisão bibliográfica, de sorte a torná-lo o mais didático possível. No que se refere ao levantamento da literatura, nos permitimos algumas críticas que visam somente mostrar tanto a complexidade do assunto como a dificuldade de obter dados confiáveis. Do modo como dividimos os capítulos é possível passar do de número 2 à parte experimental e discussão sem prejuízo integral da compreensão do trabalho. Fizemos isto para facilitar àqueles que não tem interesse específico no assunto mas que, por algum motivo, queiram tirar qualquer informação.

No que se refere a linguagem usada, procuramos não ser convencionais de modo a facilitar a exposição, tornando a palavra escrita o mais próximo possível das nossas idéias. Por outro lado, para não nos tornarmos muito repetitivos usamos vários sinônimos para os mesmos compostos desde que isto não causasse confusão. Assim, a 1,10-fenantrolina pode aparecer, também, como ophen, o-fenantrolina, orto-fenantrolina ou simplesmente fenantrolina. A 2,2'-bipiridina pode aparecer como bipy ou como bipyridina. O complexo tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II) pode aparecer como $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$ e como ferroína, sendo o análogo de ferro(III) chamado, portanto, de ferriína. O complexo tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II) foi formulado como $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Demais maneiras de expressar estes ou outros compostos não devem deixar dúvidas.

Algumas vezes, principalmente em figuras e nos adendos, evita-se o uso de colchetes, parênteses e a indicação das cargas das espécies, para facilitar a datilografia, embora isto cause uma certa imprecisão na apresentação.

Nos três anos em que este trabalho foi realizado, a colaboração de diversas pessoas foi fundamental. É notório que sem uma estrutura própria uma pesquisa fica muito difícil de ser realizada. Assim, queremos agradecer a todo o

peçoal do Instituto de Química da UNICAMP pela colaboração. Em particular a Nelson Nahas, Secretário do Instituto, e seus auxiliares Airton Antônio Rosseto e Omar Alves de Oliveira, aos técnicos de laboratório Rinaldo Teixeira de Moraes, Neusa Maria Couto de Moraes, Cássia Regina Rigoletto e José Aparecido de Carvalho, ao ex-aluno Jorge José do Vale Oliveira, a Celso Craveiro Gusmão pelos desenhos deste trabalho e a William Kalaf pela datilografia.

Agradecemos muito à diretoria do Instituto de Química da UNICAMP, nas pessoas dos Professores Doutores Giuseppe Cilento e Aécio Pereira Chagas pelas facilidades concedidas. Lembramos aqui, a pessoa do Prof. Dr. Jayr de Paiva Campello pelo muito que fez por este Instituto.

Queremos, também, deixar os nossos agradecimentos ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas pelas discussões e sugestões feitas durante a realização deste trabalho.

O doutorando deixa os seus agradecimentos:

Ao Prof. Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi, pela dedicada orientação.

Aos seus familiares, em particular a sua esposa pelo incentivo e paciência.

À todos aqueles que de algum modo colaboraram para a realização deste trabalho.

Os nossos agradecimentos à FINEP pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
1. Resumo	1
Summary	2
2. Introdução	3
3. Sobre a dissociação e racemização de tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II) e de tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II) e complexos relacionados	7
4. Papel da água na dissociação e racemização de tris-(2,2'-bipiridina) ferro(II), tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II) e complexos relacionados	18
5. Influência de ânions na dissociação e racemização de tris-(2,2'-bipi- ridina)ferro(II), tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II) e complexos rela- cionados	23
6. Formação de pares-iônicos	32
7. Influência de cátions em velocidade de reações	40
8. Parte Experimental	42
8.1. Aparelhagem utilizada	42
8.2. Calibrações	43
8.3. Preparação e purificação dos complexos	43
8.4. Preparo e análise das soluções	44
8.5. Precisão na concentração das soluções	46
8.6. Técnica das medidas cinéticas	46
8.7. Cálculo e reprodutividade das constantes experimentais	47
8.8. Obtenção de espectros	48
9. Resultados experimentais	49
Tabelas referentes à dissociação do complexo tris-(2,2'-bipiridina) ferro(II)	51
Tabelas referentes à dissociação do complexo tris-(1,10-fenantrolina) ferro(II)	57
Gráficos referentes à dissociação do complexo tris-(2,2'-bipiridina) ferro(II)	64
Gráficos referentes à dissociação do complexo tris-(1,10-fenantrolina) ferro(II)	71
Espectros visível e ultravioleta do complexo tris-(2,2'-bipiridina) ferro(II)	77
Em solução aquosa	77
Em solução aquosa de NaCl	77
Em solução aquosa de NaBr	78

	<u>Página</u>
Espectros ultravioleta de 2,2'-bipiridina	79
Em solução aquosa	79
Em solução aquosa de NaCl	79
Em solução aquosa de NaBr	79
Espectros no visível e ultravioleta do complexo tris-(1,10-fenantro-	
lina)ferro(II)	80
Em solução aquosa	80
Em solução aquosa de NaCl	80
Em solução aquosa de NaBr	81
Espectro ultravioleta de 1,10-fenantrolina	82
Em solução aquosa	82
Em solução aquosa de NaCl	82
Em solução aquosa de NaBr	82
10. Discussão	83
10.1. Introdução	83
10.2. Efeito de cátions	89
10.3. Efeito de ânions	90
10.4. Velocidade de reorientação das moléculas de água na primeira	
camada de hidratação	93
10.5. Entalpia absoluta de hidratação dos cátions	95
10.6. Entropia absoluta de hidratação dos cátions	98
10.7. Outras correlações	101
Número de hidratação	102
Condutância iônica	103
Potencial de ionização	104
10.8. Mecanismos de dissociação de tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II) e	
de tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II) em meio ácido	105
10.8.1. Mecanismo de dissociação de tris-(2,2'-bipiridina)fer-	
ro(II)	106
10.8.2. Mecanismo de dissociação de tris-(1,10-fenantrolina)	
ferro(II)	107
10.9. Energias de ativação	108
11. Conclusão e crítica	109
12. Bibliografia	112
Adendos	
I. Programa para calcular molalidade a partir de molaridade	116
II. Programa utilizado para o cálculo das constantes de velocidade.	117

III. Dedução da expressão das constantes de velocidade observada na dissociação de tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II) através da hipótese de estado estacionário	118
IV. Dedução da constante de velocidade observada para a dissociação de tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II) através da hipótese de estado estacionário	120

1. RESUMO

Neste trabalho apresentamos o estudo da dissociação ácida dos complexos tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II) e tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II) (na forma de percloratos) em soluções de cloretos e brometos de metais alcalinos, alcalino-terrosos e de amônio.

Observa-se uma tendência inicial, da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, em aumentar, com posterior decréscimo. O aumento da constante é explicado em termos de ataque nucleofílico da água ou de ânions, enquanto que o decréscimo é relacionado a efeitos de solvatação dos ions presentes e de formação de pares-iônicos.

Para o complexo de 1,10-fenantrolina, os valores absolutos dos coeficientes angulares (chamados de ϵ') das retas médias das curvas dos valores das constantes experimentais versus a molalidade do sal presente, são correlacionados com diversos parâmetros como, por exemplo, raios cristalográficos e de hidratação dos cátions, tempos de reorientação das moléculas de água (na primeira camada de solvatação) ao redor de ions, entropia absoluta de hidratação dos cátions, inverso de entalpia absoluta de hidratação dos cátions, condutâncias iônicas molares dos cátions, potencial de ionização e número de hidratação.

Os valores de ϵ' são, aparentemente, independentes da temperatura, na faixa de 25 à 35°C, e permitiram algumas interpretações do fenômeno de dissolução de sais em água.

É sugerido o nome de par-iônico de incrustação para espécies que podem ser formadas entre os complexos em estudo e os ânions presentes.

SUMMARY

In this work we present a study of the acid dissociation of tris-(2,2'-bipyridine)iron(II) and tris-(1,10-phenanthroline)iron(II) complexes (perchlorate salts) in aqueous solutions containing added chlorides and bromides of alkaline and alkaline-earth metals and of ammonium.

One can observe an initial increasing trend on the pseudo first order rate constant up to 1 molal in cation, with a subsequent decreasing. The increase is explained by a nucleophilic attack by water or anion and the decrease is related to solvation of the ions and to ion-pair formation.

For the 1,10-phenanthroline complex, the absolute values of the angular coefficients (called ϵ') of the curves of the observed rate constants versus the molality of the salt, are correlated with several parameters as, for example, crystallographic and hydrated radii, orientation time of water molecules (in the first solvation shell) around the ions, absolute hydration entropies of cations, ionic molar conductance of cations, ionization potential, hydration number.

ϵ' values, apparently are not temperature dependent in the range from 25 to 35°C. They allowed us some interpretations of the solubility phenomenon of salts in water.

It is suggested the name "incrusted ion-pair" for species which can be formed with the studied complexes and the anions in solution.

2. INTRODUÇÃO

Os trabalhos de Blau (1-4), que no final do século XIX relatou a preparação e propriedades de vários complexos de 2,2'-bipiridina (bipy) e de 1,10-fenantrolina (ophen) com vários íons metálicos, são considerados como o início do estudo de complexos de diiminas com metais de transição.

Entre os compostos preparados por Blau, os de ferro(II) mostram, de modo surpreendente, uma cor vermelha muito intensa e, sob a ação de agentes oxidantes se transformam nos correspondentes complexos férricos azuis. Tal propriedade foi aproveitada por Walden, Hammett e Chapman (5) para usar tais complexos como indicadores em sistemas de óxido-redução.

Baseado no estudo comparativo de complexos coloridos de ferro(II) com ligantes como bipy, ophen e dimetilgloxima, Kozo Sone (6) associou os espectros visíveis com a presença constante do anel insaturado de cinco membros visto na figura 2.1, considerando-o como grupo cromóforo. Com a descoberta dos complexos de ferro(II) com α -diiminas alifáticas, como glioalbismetilimina, biacetilbismetilimina (7), 2-piridinaliminas (8,9) e de 2-piridilcetiminas (10), de propriedades muito semelhantes aos complexos com ophen e bipy, tal hipótese foi confirmada.

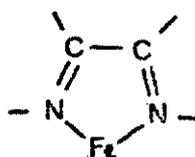


fig. 2.1

A delocalização eletrônica no grupo ferro(II)-diimina (6) sugerida pelas propriedades espectrais foi descrita (7) como ressonância entre duas estruturas envolvendo duplas ligações metal-li-

gante (11-14). Tal situação pode ser melhor descrita em termos de uma retrodoação de elétrons de orbitais d cheios, do metal, para orbitais π antiligantes vazios dos ligantes (15-17).

O estudo cinético da dissociação ácida de $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ teve início com Lee, Kolthoff e Leussing (18,19) em 1948, enquanto que o de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ começou, separadamente, com Krumholz (20) e Baxendale e George (21), entre 1948 e 1949. Depois disto, muitos autores passaram a estudar estes sistemas, entre eles Basolo e colaboradores (22-24) e Davies e Dwyer (25-29) tendo sido estudados, também, os compostos com níquel.

Inicialmente, Krumholz (20), propôs o intermediário $[\text{Fe}(\text{bipy})_3\text{H}]^{3+}$ para a dissociação ácida do complexo de bipyridina com ferro(II) e, em função da existência desta espécie, deduziu, através da hipótese de estado estacionário, uma expressão da constante cinética que, inicialmente, não correspondeu muito bem aos resultados experimentais, como chamaram atenção Baxendale e George (30). No entanto, Krumholz (31), mostrou que a discordância encontrada era devida aos eletrólitos utilizados ($\text{KCl}+\text{HCl}$) pois, ao utilizar o sistema $\text{LiCl}+\text{HCl}$, obteve uma ótima correspondência entre as constantes experimentais e as calculadas.

Por não terem conseguido identificar a espécie protonada sugerida por Krumholz e, que deveria estar presente em concentração relativamente grande, Basolo, Hayes e Neumann (22) propuseram o intermediário protonado semi-ligado $[\text{Fe}(\text{bipy})_2\text{-bipyH}]^{3+}$ que existiria em quantidade muito pequena (estado estacionário). Em consequência, estes autores sugeriram o mecanismo representado na figura 2.2.

A expressão cinética obtida em função deste esquema de reação, não correspondeu quantitativamente aos resultados experimen-

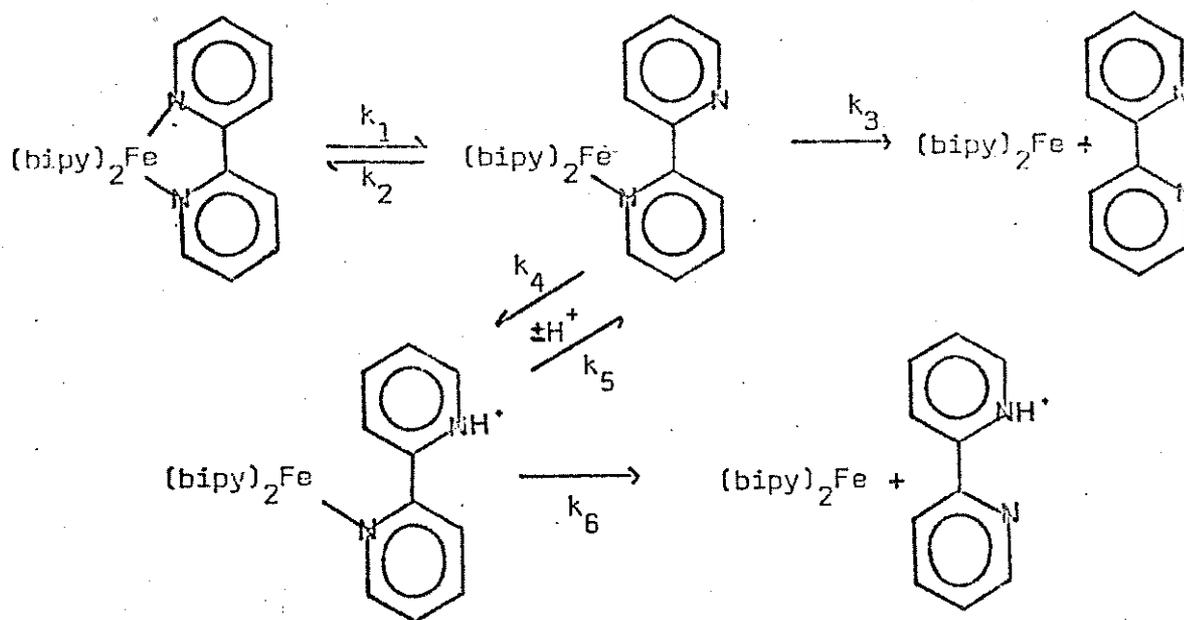


Fig. 2.2.

tais mas, teve grande sucesso em explicar o fato da dissociação do $Fe(o\text{phen})_3^{2+}$ ser independente da acidez (19). A molécula de orto-fenatrolina é rígida, não permitindo a realização da rotação de um dos anéis, como no caso da bipyridina, para receber um próton. Desse modo, o passo determinante da dissociação do $Fe(o\text{phen})_3^{2+}$ deve ser a saída de uma molécula de ligante por inteiro.

Com Murmann e Healy (32), iniciou-se o estudo cinético da dissociação ácida de complexos de diiminas não-simétricas, com ferro(II). Neste ponto, surge uma questão interessante, pois, estes autores não conseguiram relacionar os seus resultados experimentais com o mecanismo de Basolo. Deste modo, sugeriram um intermediário biprotonado (32). No entanto, Krumholz já havia demonstrado a possibilidade do esquema de Basolo através de estudos de equi

líbrio (33). Como pode ser visto na figura 2.2, este mecanismo admite dois caminhos possíveis de dissociação, através da ruptura inicial de uma ou outra ligação Fe-N, considerando uma molécula de ligante. Assim, o desencontro dos dados de Murmann e Healy (32) poderia ser devido à diferença entre as duas possibilidades de dissociação nos complexos com diiminas não simétricas. Krumholz e Vichi (34) ratificaram o mecanismo de Basolo através da identificação dos dois caminhos possíveis, estudando a dissociação ácida de complexos de diiminas não-simétricas com ferro(II), o que foi confirmado com o trabalho de Tubino e Vichi (35).

Ao se ler a literatura, percebe-se que somente alguns poucos autores (31,34,35) conseguem um certo controle das condições "salinas" do meio de reação. Em grande parte das publicações, esta preocupação nem existe. Por outro lado, Krumholz (31) já havia mostrado que certas discordâncias (20) com Baxendale e George (30) podiam ser explicadas pela troca, do sistema de eletrólito, de $KCl+HCl$ para $LiCl+HCl$. Além disso, Dickens, Basolo e Neumann (23) encontraram um retardamento da velocidade de dissociação de $Fe(o\text{phen})_3^{2+}$ em presença de H^+ , Li^+ e K^+ , que procuraram associar com a atividade da água e não o conseguiram.

Lendo o trabalho de Berecz e Achs-Balla (36), sobre número de hidratação, surgiu-nos a idéia de que a dissociação deste tipo de complexos, deve estar associada com a hidratação dos íons presentes. É o que tentaremos demonstrar neste trabalho.

3. SOBRE A DISSOCIAÇÃO E RACEMIZAÇÃO DE TRIS-(1,10-FENANTROLINA) FERRO(II) E DE TRIS-(2,2'-BIPIRIDINA) FERRO(II) E COMPLEXOS RELACIONADOS

Embora o presente trabalho refira-se à dissociação de tris-(1,10-fenantrolina) e tris-(2,2'-bipiridina) ferro(II), a discussão de dados referentes à racemização é interessante já que esta ocorre, muitas vezes, por processos dissociativos. Além disso a análise da influência do meio, sobre a racemização, quer ela se verifique por processo dissociativo ou não, pode auxiliar na elucidação do mecanismo de dissociação deste tipo de complexos.

Os primeiros trabalhos referentes à dissociação de $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{3+}$, em meio ácido, foram realizados por Lee, Kolthoff e Leussing (18,19), que encontraram uma diminuição na constante de dissociação do complexo férrico com o aumento da acidez. Para o complexo ferroso, o processo mostrou-se independente da concentração de ácido. A estabilidade crescente da ferrina foi explicada em termos de um intermediário protonado, $\text{Fe}(\text{o phen})_3\text{H}^{4+}$, embora não tenha sido descartada a possibilidade de efeito salino (19).

A dissociação de tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II) foi inicialmente estudada por Baxendale e George (21) e, separadamente, por Krumholz (20). Este último autor, propôs, numa tentativa de explicar o mecanismo de dissociação, a existência de um intermediário protonado, $\text{Fe}(\text{bipy})_3\text{H}^{3+}$, que se dissociaria mais rapidamente que a espécie não protonada. A suposição da existência de tal intermediário se fez necessária em virtude da constante de dissociação do complexo aumentar até um máximo, com o aumento da concentração de ácido. A expressão cinética, resultante da aplicação da hipótese de estado estacionário, correspondeu muito bem aos valores experimentais em acidez até 1,0 M (HCl), fornecendo, a partir daí, valo-

res mais baixos que os encontrados (20). Esta discordância, entre valores experimentais e calculados, levou Baxendale e George (30) a rejeitarem, inicialmente, a proposição do intermediário protonado. Em artigo posterior, no entanto, eles adotam tal modelo (37). Por outro lado, Krumholz (31), demonstrou que a não correspondência entre os valores calculados e os experimentais devia-se à falta de controle adequado da força iônica do meio. Em experimentos onde esta é controlada por adição de LiCl em soluções de HCl (HCl + LiCl = 2,2 M), a concordância entre as constantes calculadas e as observadas é excelente (31).

É interessante notar que no trabalho de Baxendale e George (37) não há a preocupação de manter a força iônica do meio constante. Além disso, é importante salientar que estes autores encontraram que, para uma mesma concentração de ácido, a constante observada aumenta na ordem $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{HClO}_4$. Por outro lado, na figura 7 da referência supra citada, aqui reproduzida como fig. 3.1, a constante de dissociação atinge um mesmo máximo quer seja o ácido utilizado, clorídrico ou sulfúrico. A diferença reside no fato de a curva do HCl atingir este máximo em concentrações menores de ácido. Porém, supondo o HSO_4^- como ácido suficientemente fraco para desprezar a concentração de protons dele provinda, dividimos, graficamente, por dois, a concentração hidrogeniônica no caso do ácido sulfúrico, ocorrendo, deste modo, a superposição das duas curvas (veja fig. 3.1). É de estranhar o fato dos autores não terem percebido isto, ainda mais quando os mesmos, verificam a diminuição da constante de dissociação por adição de sulfato de sódio em solução de H_2SO_4 , fato que atribuíram à formação de HSO_4^- . Também, não se pode deixar de citar que neste mesmo trabalho, Baxendale e George perceberam a aceleração da reação por adição de NaCl em so-

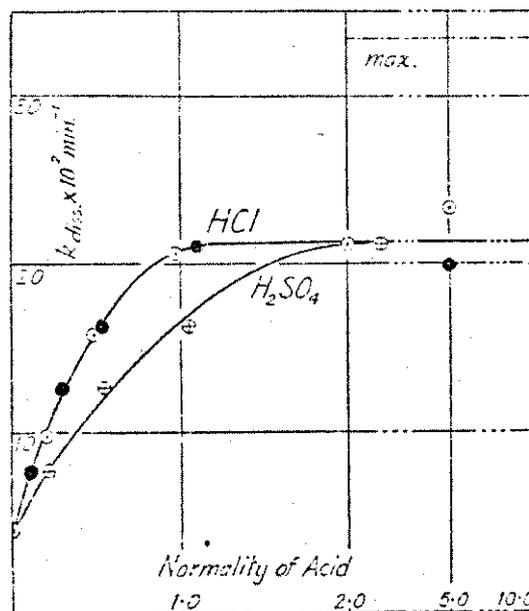


Fig. 7.—The variation of the first-order dissociation rate constant of $Fe(Dipy)_3^{2+}$ at $34.8^\circ C$ with the concentration of mineral acid. The maximum indicated should be reached if eqn. (9) holds.

Fig. 3.1. $\bullet = 1/2 |H_2SO_4|$, por nós colocado no gráfico original.

lução de HCl, sem, contudo, admitirem a possibilidade de efeito salino.

Embora Davies e Dwyer tenham estudado exaustivamente a racemização de complexos de ophen e bipy com $Fe(II)$, $Fe(III)$ e $Ni(II)$ (25-29), pouco foi acrescentado em termos da sua dissociação.

É com Basolo, Hayes e Neumann que o problema é retomado (22). Neste caso, também, os autores não se preocupam em controlar a força iônica do meio. Isto, inclusive, pode ser crítico no cálculo da constante de racemização de $Fe(ophen)_3^{2+}$ e $Fe(bipy)_3^{2+}$, em meio ácido, já que, além da possibilidade de a força iônica influenciar diretamente este processo, resta ainda o fato de a constante de dissociação ser utilizada para o cálculo da de racemização. A sugestão interessante que aí surge, no entanto, é a proposição de um

mecanismo de dissociação através de um intermediário semi-ligado, (esquema apresentado na fig. 2.2) em consequência da impossibilidade de identificar a presença da espécie protonada sugerida por Krumholz (20). Tal mecanismo foi corroborado por este último autor, através do estudo de equilíbrio no sistema $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ (33) e recentemente confirmado por medidas de dissociação de complexos de Fe(II) com α -diiminas não simétricos (34,35).

Em publicação subsequente, Dickens, Basolo e Neumann (23) mostram a influência de ânions e cátions sobre a racemização e dissociação da ferriína e, sobre a constante de dissociação da ferroína. O complexo férrico é mais sensível que o ferroso mas, de modo geral a efetividade dos íons em retardar a reação é $\text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+$, para os cátions e $\text{HSO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ para os ânions. No que se refere à racemização, constatou-se que o proton retarda mais a reação que o cátion lítio. Estes autores consideram, ainda, que os ânions podem ter dois efeitos distintos. Um direto e resultante do campo negativo formado ao redor do ion complexo e, o outro, indireto, causado pelo decréscimo da atividade da água. O principal efeito dos cátions é considerado como do segundo tipo, em virtude da sua efetividade, em retardar a reação, estar relacionada qualitativamente com o seu efeito sobre a atividade da água (23). O relacionamento quantitativo entre tal efetividade e a atividade da água, não foi, no entanto, conseguido.

No caso do $\text{Fe}(\text{opphen})_3^{3+}$, foram detectadas mudanças no espectro ultravioleta, por adição de ácido ou sal em concentração 0,01 M, o que sugere a formação de par-iônico. No caso do complexo ferroso, não foi verificada nenhuma variação análoga. Apenas em alta concentração de sal (5 M) percebe-se pequena variação no ultravioleta (23).

Com Jensen, Basolo e Neumann (38), surge a proposição de um modelo estrutural para o complexo $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$. Os três ligantes rígidos, perpendiculares entre si, formam três bolsos principais onde, no total, cabem seis moléculas de água. A existência, então, de duas moléculas por bolso, orientadas apropriadamente para a coordenação, torna provável a ocupação imediata de qualquer posição de coordenação deixada vaga pela dissociação de moléculas de fenantrolina. Assim, qualquer fato que implique na remoção das águas de tais locais, implicará numa diminuição da velocidade de dissociação. Por outro lado, admitindo-se que a perda de compacticidade leve à uma maior liberdade de movimento do ligante, teremos como resultado, um aumento nesta velocidade. Deste modo, a influência da água sobre a cinética de dissociação deste tipo de complexo, dependerá da preponderância de um ou outro, desses dois efeitos (38). É interessante notar, que a constante de dissociação aumenta, para diminuir em seguida, com a adição de ácido canforsulfônico ou de seu sal sódico, enquanto que, a constante de racemização aumenta continuamente. Este fato é interpretado em termos de formação de par-iônico, já que se observa um deslocamento no máximo de absorção do $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$, na região do U.V., em presença de solução 0,1 M de d,l-10 canforsulfonato, de 266 à 268 nm. Note-se que o máximo de absorção da fenantrolina (em pH 9) muda de 265 à 267 nm, na presença do mesmo sal. Isto sugere uma interação do ânion orgânico com o ligante.

Na nossa opinião, como o processo de racemização do complexo de fenantrolina com ferro (II) é, predominantemente, intramolecular (22,27,28), o aumento da constante de racemização poderia ser explicado, simplesmente pela retirada sucessiva das moléculas de água dos bolsos, embora esta explicação, também, não seja comple-

tamente satisfatória.

Para explicar as variações observadas nas constantes de racemização e dissociação, Jensen, Basolo e Neumann consideram a ocupação de um bolso por um ion canforsulfonato com o consequente deslocamento de duas moléculas de água. Supondo que este agregado não seja tão compacto como a estrutura hexahidratada, espera-se um pequeno incremento na constante de dissociação. Para o agregado contendo dois ions sulfonato espera-se a mesma tendência. No entanto, uma das três fenantrolinas não tem moléculas de água em posição de substituí-la. Isto deve provocar um decréscimo de 1/3 na constante de dissociação em relação ao caso anterior. Quando três sulfonatos estão presentes, obviamente, a constante deve cair muito (38).

12 Sendo o processo de racemização, preponderantemente intramolecular, só é afetado quando todas as moléculas de água são substituídas (38). No nosso ponto de vista, a consequência da retirada das moléculas de água já deve ser sentida antes mesmo da sua retirada total.

12 No estudo da racemização e dissociação dos complexos ferrosos de ophen e bipy (24) em soluções água-metanol, aparecem alguns dados interessantes embora um pouco imprecisos (39), como veremos a seguir.

12 Seiden, Basolo e Neumann (24), verificaram um aumento nas velocidades de racemização e de dissociação de $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ com o aumento da fração de metanol na mistura. Aparentemente, o mecanismo intramolecular, para a racemização, predomina, sucessivamente mais, com o enriquecimento em fração orgânica.

Em artigo recente, contudo, Neumann e van Meter (39) mostram que as constantes de racemização e dissociação diminuem a partir de fração molar 0,8 em metanol.

Deve-se salientar que, Neumann e van Meter em lugar de utilizar ácido para promover a dissociação do ligante, utilizaram solução 0,015 M em perclorato de níquel. Há, também, na referência 24, o relato da dissociação dos complexos de bipy e ophen em presença de perclorato de níquel 0,005 M, em soluções de metanol. Como, ao nosso ver a discussão dos resultados de Seiden et al. não está plenamente satisfatória, selecionamos, nas tabelas 3.1, 3.2 e 3.3, alguns dados para melhor podermos compreender a situação.

Tabela 3.1. Dissociação e racemização de tris-(2,2'-bipiridina) ferro(II) e tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II)

Metanol %	Dissociação				Racemização,		
	bipy ^a HCl = 1,0 M	ophen ^a	bipy ^a NiClO ₄ =0,005 M	ophen ^a	ophen ^b NiClO ₄ =0,015 M	ophen ^b	bipy ^a
0	8,42	0,74	1,17	0,73	0,77	6,50	-
20 (19)	5,77	1,01	0,90	0,93	0,92	20,8	11,9
40 (37)	6,47	2,07	1,25	-	1,63	53,2	24,0
60 (54)	8,87	4,03	1,80	1,98	2,34	102	-
84 (87) 80	17,0	9,02	2,00	2,05	2,30	190	-
100	24,5	21,0	0,42	0,42	0,40	187	-

a) referência 24, 25,5^oC; b) ref. 39, 24,9^oC.

Observação: Os valores de % de metanol entre parênteses, correspondem às concentrações utilizadas na dissociação ácida do complexo de ophen; o valor entre colchetes corresponde às colunas onde aparece NiClO₄. Na última coluna os dados correspondem à racemização apenas em presença de metanol e água.

Tabela 3.2. Dissociação de tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II) em metanol à 25,5°C. Valores das constantes: $k/10^{-4} \cdot s^{-1}$. Dados da ref. 24.

0,05 M HBr	1,93	0,5 M H ₂ SO ₄	0,65
0,25 M HBr	2,52	1,0 M H ₂ SO ₄	1,32
0,50 M HBr	2,85	0,005 M Ni(ClO ₄) ₂	0,42
1,00 M HBr	3,90	0,05 M Ni(ClO ₄) ₂	0,42
0,01 M HCl+0,5 M LiCl	21,2	1,0 M ácido p-tolueno sulfônico	3,55
0,01 M HCl+1,0 M LiCl	25,3	1,5 M ácido p-tolueno sulfônico	3,73
0,01 M HCl+1,5 M LiCl	30,2	0,01 M Ni(NO ₃) ₂	0,83
0,01 M HCl+2,0 M LiCl	32,0	0,01 M Ni(NO ₃) ₂ +0,1 M LiNO ₃	1,10
0,01 M HCl+2,5 M LiCl	33,5	0,01 M Ni(NO ₃) ₂ +1,0 M LiNO ₃	1,28

Tabela 3.3. Dissociação de tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II) em metanol 80%, à 25,5°C. Valores das constantes: $k/10^{-4} \cdot s^{-1}$. Dados da referência 24.

0,1 M HCl	7,22
0,1 M HCl+ 0,4 M LiCl	10,7
0,5 M HCl	10,9
0,5 M HCl+0,5 M LiCl	13,3

Pela tabela 3.1 vemos, perfeitamente, que os dados de dissociação em meio ácido ou de perclorato de níquel são diferentes, o que, ao nosso ver, é consequência principalmente da natureza diversa dos ânions presentes (Cl⁻ e ClO₄⁻). Além disso, enquanto a protonação do ligante é um processo rápido e subsequente à ruptura das ligações Fe-N não temos evidências disto para o níquel.

No que se refere à ação de ânions no processo dissociativo, em solução de metanol, verifica-se (ver tabelas 3.2 e 3.3) que a

dissociação, à 25,5°C do $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ (em 100% metanol) e do $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ (em 80% metanol) são aceleradas pela presença destes (24). Para o complexo de bipy, segundo Seiden et al. (24), a efetividade em acelerar a reação é $\text{Cl}^- \gg \text{Br}^- \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{SO}_3^- > \text{HSO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. Podemos considerar este último ânion, retardador da dissociação, em função dos dados apresentados nesta mesma referência e apresentados na tabela 3.2. Segundo a opinião dos autores, a aceleração da dissociação dos complexos em questão, em meio metanol, por ânions, contrasta com o meio aquoso onde ocorre o inverso (23,24). Nestas condições, admitem que, em meio metanol a importância do mecanismo por intermediário semi-ligado, no caso do complexo de bipy (22,39) perde muito a sua importância (24). Compare-se por exemplo, os dados de dissociação de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ e de $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ na tabela 3.1. Percebe-se claramente, como as constantes tendem a se igualar em alta porcentagem de metanol. Isto, em nossa opinião, é uma prova suficiente da diminuição da contribuição do intermediário semi-ligado à reação de dissociação. Ou seja, a dissociação ocorreria, principalmente, através do rompimento simultâneo de duas ligações Fe-N, de um só ligante. Esta idéia é corroborada pela observação de que a racemização do $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$, a qual é intramolecular, é mais afetada que a dissociação, pela presença do solvente orgânico. O efeito de retardamento em água, por ânions, citado nas referências 23 e 24, é devido, ao nosso ver, à presença de cátions. Isto será discutido nos capítulos referentes à efeitos de ânions, de cátions, formação de par-iônico e na discussão final.

Seiden, Basolo e Neumann (24), procuraram explicar o efeito dos ânions sobre as constantes de dissociação, em termos de formação de pares-iônicos que se dissociariam mais rapidamente que o

"complexo livre". No entanto, mesmo a ordem de efetividade na aceleração, acima exposta, é um pouco dúbia, já que, não há, por parte dos autores um certo cuidado em comparar dados obtidos nas mesmas condições. Por exemplo, comparam o efeito ao aumentar a concentração de ácido sulfúrico de 0,5 para 1,0 M com o efeito observado ao se aumentar a concentração de ácido p-toluenossulfônico de 1,0 para 1,5 M. A questão do aumento da constante de dissociação com o aumento de conteúdo em metanol, é explicada pela retirada da água dos bolsos do complexo. A diminuição, observada no caso da catálise por solução de perclorato de níquel, é atribuída à diminuição da quantidade de água ao redor do complexo, sendo que, isto não é observado em solução de HCl, devido ao mascaramento exercido pelos íons cloreto que, formariam um par-iônico menos estável que o complexo livre. Na nossa opinião, contudo, seria muito mais fácil atribuir o retardamento da reação, em alta concentração de metanol, à formação de par-iônico, do complexo, com perclorato. Esta suposição é muito reforçada pelas observações de Johansson (41-43) e de Yamamoto et al. (44) sobre a formação de pares-iônicos (ou complexos de esfera externa) entre $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ e ClO_4^- , SCN^- , I^- , Br^- , Cl^- , F^- , NO_3^- , etc. Além disto, com Neumann e van Meter (39) temos a confirmação desta idéia já que estes autores não só consideram esta possibilidade como, em solução de acetona, estimam como dois, o número de percloratos ligados ao complexo $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$.

Percebe-se por esta rápida discussão das tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 as dificuldades que aparecem nas tentativas de interpretar corretamente os dados existentes.

A dissociação da ferroína em meio alcalino foi estudada por

Margerum (45). Segundo o autor, a velocidade nestas condições é bem maior que em meio ácido e, para explicar o mecanismo são propostos intermediários do tipo $[\text{Fe}(\text{o phen})_3\text{OH}]^+$, $[\text{Fe}(\text{o phen})_3\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, etc, além de ser sugerida a possibilidade de um outro intermediário onde a fenantrolina agiria como semi-ligado.

Recentemente, Saroja Raman (46), publicou resultados sobre a dissociação de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ em presença de cloreto, sulfato, nitrato e ácidos clorídrico, sulfúrico e perclórico, tendo observado aumento ou diminuição da constante em função da concentração e da espécie presente.

Ainda Farrington et al. (47), relataram a aceleração da dissociação de $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ por cloreto, em dimetilsulfóxido.

Supondo suficiente o material contido, nesta breve revisão, passaremos à discussão mais detalhada do assunto, que dividiremos em várias partes, numa tentativa de tornar este estudo mais didático.

4. PAPEL DA ÁGUA NA DISSOCIAÇÃO E RACEMIZAÇÃO DE TRIS-(2,2'-BIPIRIDINA) FERRO(II), TRIS-(1,10-FENANTROLI-NA) FERRO(II) E COMPLEXOS RELACIONADOS

Numa revisão, relativamente recente, sobre a substituição em complexos octaédricos de Ni(II), Wilkins (48) expressa a opinião de que, uma substituição direta de um ligante por outro, em solução, sem interveção do solvente, é pouco provável em se tratando de complexos octaédricos.

No caso aqui tratado, especificamente, é importante lembrar do modelo estrutural proposto por Basolo (38) e já discutido no capítulo 3. Assim, qualquer fato que venha afetar as águas contidas nos bolsos do complexo, influirá na velocidade de dissociação. Além disso, Baxendale e George (37), consideram que a energia de ativação, no processo de substituição de um dos ligantes por duas moléculas de água, provém da expansão da estrutura ao ponto suficiente para acomodar as moléculas de água no estado de transição. Por outro lado, Davies e Dwyer (27) supõem que no processo de racemização de $Ni(\text{o phen})_2^{2+}$ e $Ni(\text{bipy})_3^{2+}$, o deslocamento da "película" de água, que está ao redor do íon racemizante, retarda a reação. Note-se que este processo é dissociativo (49).

Na hidrólise básica e ácida dos complexos de ferro(II) com os 3-sulfo, 5-sulfo, 5-nitro e 4,7-di-hidroxi derivados de orto-fenantrolina, Burgess (50) considera provável a participação da água no estado de transição. Obtém evidências disto, através de experimentos sobre a dissociação ácida em solução com 50% de óxido de deutério. É interessante notar, que as experiências neste meio, com complexos de ferro(II) com 5-NO₂-fenantrolina, fenantrolina e 4,7-dimetil fenantrolina, indicam uma menor influência do solvente

sobre o 4,7-dimetil derivado e, um efeito maior sobre o 5-NO₂ derivado. Aí, segundo o autor, os efeitos são consequência do caráter atraente ou repulsivo de eletrons, pelos grupos substituintes o que, ao nosso ver, não exclui a possibilidade de efeito estérico dos grupos metila que devem exercer uma ação deste tipo, em adição ao efeito eletrônico.

Num trabalho sobre a dissociação ácida dos complexos de ferro(II) com 3-SO₃⁻, 5-Cl, 5-NH₃⁺, 5-NO₂ e 4,7-dimetil derivados de ortofenantrolina, em soluções H₂O - t-butanol, Burgess (51,52) chama atenção para o fato de ter observado uma variação no comportamento da constante de dissociação ao redor da fração molar 0,04 em álcool t-butílico.

Esta variação na tendência da constante de dissociação é consistente com a mudança observada nas propriedades físicas, da mistura em questão, por estudos de ultrassom (53) e espectroscópicos (54).

Burgess (51,52) atribui este fato à capacidade que o álcool t-butílico teria de ser, até a fração molar 0,04, "formador" de estrutura da água, passando, a partir daí a ser "rompedor" de tal estrutura.

Os derivados 5-nitro e 5-cloro apresentam um aumento contínuo na constante de dissociação com o enriquecimento de álcool t-butílico, enquanto que, o 3-sulfonato e o 5-amino apresentam pequeno decréscimo. Por outro lado, o 4,7-dimetil apresenta uma diminuição na constante de dissociação com o aumento da fração molar do álcool. Na maioria dos casos, entretanto, nota-se uma quebra nas proximidades da fração molar 0,04 em t-butanol. O autor (51, 52) interpreta o diferente comportamento, dos complexos tratados, em termos de efeitos indutivos dos grupos 5-NO₂, 5-Cl e 4,7-dime-

til. Os dois primeiros favoreceriam o ataque nucleófilo enquanto que o último desfavoreceria. Por outro lado, os derivados 3-SO₃⁻ e 5-NH₃⁺ estariam tão solvatados, fato que é sustentado pela grande solubilidade de seus percloratos (10¹⁰ vezes maior que dos demais), que a variação do meio não afetaria a sua dissociação. Observa, ainda, que os efeitos sobre o ΔH^\ddagger são parcialmente compensados pelos efeitos sobre o ΔS^\ddagger . Não deixa de ser interessante, também, observar que em soluções acetonitrila-água (55) os resultados obtidos são semelhantes aos do sistema t-butanol-água. Além disso, embora não tenha obtido dados semelhantes em solução água-dioxano, Burgess (56) insiste na idéia de rompimento ou formação da estrutura da água.

A seguir, este mesmo autor (57), chama atenção sobre a importância da ligação água-metal, no estado de transição, na aquação dos complexos octaédricos de Cr(III) (d³), Rh(III) (d⁶) e Co(III) (d⁶), vindo isto reforçar a idéia de um mecanismo SN₂ para a aquação deste tipo de complexos. Encontra que, em solução 40% em etanol, a fissão ácida do 5-nitro derivado é principalmente SN₂, enquanto que em solução 92% em ácido fórmico é principalmente SN₁. A dissociação do 4,7-dimetil derivado é SN₁ em ambas as soluções. Isto reforça a nossa opinião da existência de impedimento estérico, acima exposta. A reação do 5-nitro-1,10-fenantrolina é SN₁ em ácido fórmico, segundo Burgess (57), devido a intensa ligação das moléculas de água com o ácido fórmico, o que diminui a sua nucleofili-
licidade. Este mesmo autor, considera ainda que a ligação metal-água no estado de transição, na aquação destes complexos, será tanto mais intensa quanto maiores os efeitos de atração de elétrons dos substituintes no anel. Isto diminui a densidade eletrônica no átomo central tornando-o mais suscetível ao ataque nucleofílico.

Na dissociação ácida de tris-(α -2-piridilbenzilideno anilina) ferro(II) em presença de cianeto (58), em meio etanol-água e metanol-água, o aumento da constante de dissociação em função do aumento da fração orgânica é considerado como consequência da menor solvatação do cianeto nas soluções mais ricas em álcool. Esta referência à hidratação de ions nucleófilos, em solução, torna-se importante principalmente nas considerações sobre a formação de pares-iônicos, nestes sistemas (41-44). Isto será visto com mais detalhes no capítulo referente a formação de pares-iônicos, embora seja importante destacar, aqui, que a influência da água não se verifica apenas diretamente no complexo mas, também sobre os ions presentes que, como ela podem agir como nucleófilos.

Dickens, Basolo e Neumann (23) observam um decréscimo na constante de dissociação de $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ na presença de HCl , $\text{HCl}+\text{LiCl}$ e $\text{HCl}+\text{KCl}$. Estes autores tentaram relacionar tal fato com o decréscimo da atividade da água, no que não obtém sucesso.

La Mar e van Hecke (59) concluíram que no complexo $\text{Cr}(\text{o phen})_3^{2+}$ as moléculas de água penetram cerca de 2 \AA dentro dos bolsões. Em função dos dados de raio X do cátion $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ (60) calculamos, por trigonometria, a distância que a água pode se aproximar do átomo central. O resultado indica a possibilidade desta ser menor que 2 \AA .

No estudo da dissociação de tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II), em presença de hidroxila, Margerum (45) propõe um mecanismo SN_2 onde o ataque nucleofílico poderia ser efetuado por água ou por hidroxila, para formar intermediários do tipo $(\text{Fe}(\text{o phen})_3\text{OH})^+$ e $(\text{Fe}(\text{o phen})_3\text{H}_2\text{O})^{++}$, que sofreriam novo ataque nucleofílico.

Raman (46), em artigo relativamente recente sobre a dissociação ácida do $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{++}$, considera a possibilidade de um ataque nu

cleofílico da água na posição deixada vaga pelo nitrogênio, na formação do intermediário semi-ligado, sugerindo uma possível ponte de hidrogênio entre esta molécula de água e o nitrogênio liberado.

Gene e Meloan (61), determinaram como sendo 57 ± 6 o número de moléculas de água associadas à extração de tris-(4,7-difenil-1-10-fenantrolina)ferro(II) com clorofórmio, nitrobenzeno e 1-decanol. Não foram encontradas variações em função do anion associado, sendo este, sulfato, perclorato ou cloreto. Os autores não conseguem concluir se todas as moléculas de água estão ligadas ao complexo ou se parte se dissolve no solvente de extração.

Num outro trabalho, Burchett e Meloan (62), concluem através de estudos na região do infravermelho, pela possibilidade de haver água ligada ao metal, uma vez que são observadas duas bandas distintas de OH. Os autores admitem que o metal tem sua densidade eletrônica diminuída pela retrodoação metal-ligante podendo, deste modo aceitar elétrons da água.

Holyer, Hubbard, Kettle e Wilkins (63) consideram que a formação de quelatos de orto-fenantrolina e 2-2'-bipiridina com metais de transição é controlada pela primeira molécula de água liberada do ion metálico.

5. INFLUÊNCIA DE ÂNIONS NA DISSOCIAÇÃO E RACEMIZAÇÃO DE TRIS-(2,2'-BIPIRIDINA)FERRO(II), TRIS-(1,10-FENANTROLINA)FERRO(II) E COMPLEXOS RELACIONADOS

Já no trabalho de Lee, Kolthoff e Leussing (19), ao ser observada a diminuição da constante de dissociação ácida de $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{3+}$ com o aumento da concentração de ácido sulfúrico, não é descartada a possibilidade da existência de um efeito salino.

Verificando, por outro lado, os trabalhos de Krumholz (20,31), sobre a dissociação de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, podemos perceber que este autor procurou sempre manter a força iônica do meio constante, apesar de só ter obtido sucesso ao passar do sistema $\text{KCl}+\text{HCl}$ para o sistema $\text{LiCl}+\text{HCl}$ (31). Verifica-se aqui que, efeitos que se poderia atribuir aos ânions podem ser, na realidade, causados pelos cátions. Isto será visto em capítulo a parte.

Baxendale e George (37), trabalhando em meio ácido (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 e HClO_4) por não terem tentado manter a constância da força iônica, oferecem a primeira oportunidade para observar possíveis efeitos de ânions sobre a dissociação do $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Observaram, estes autores, que até a concentração hidrogeniônica 0,5 M, a constante de dissociação é a mesma na presença tanto de HCl como de HNO_3 ou HClO_4 . Acima deste valor, para uma mesma acidez, a constante varia na ordem, $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{HClO}_4$. Adicione-se a isto, a informação (37) que, em concentrações mais altas o HNO_3 oxida o complexo, enquanto que, o HClO_4 precipita-o. Descartaríamos aqui, em virtude do possível efeito oxidante, os dados do ácido nítrico. Comparando-se então, os dados dos outros dois ácidos, podemos perceber que, se o ácido perclórico precipita o complexo em concentração onde o clorídrico não o faz é porque a interação do complexo é

mais forte com perclorato que com cloreto. Esta conclusão é fundamental para nossas proposições.

Neste mesmo artigo, os autores citam que a única diferença entre a dissociação de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ em presença de HCl ou H_2SO_4 é que, no primeiro caso a curva atinge o máximo em valor menor de concentração de ácido. Porém, se admitimos que a espécie HSO_4^- funciona como ácido fraco, eliminamos a observação dos autores (ver capítulo 3). Além disso, se atentarmos aos pontos, referentes ao ácido clorídrico e ao ácido sulfúrico, no gráfico que reproduzimos por cópia direta do artigo (ver figura 3.1), vemos que, apesar do erro experimental, há uma tendência da curva do HCl subir mais que o indicado na figura, enquanto que, a do ácido sulfúrico tende a descer.

Alguns dados mais exatos aparecem no estudo da racemização de $\text{Ni}(\text{o phen})_3\text{X}_2$ onde $\text{X} = \text{Cl}^-$, I^- , ClO_4^- e ClO_3^- (25). Foi observado que há interferência do ânion X na velocidade de racemização, ou seja, o efeito no retardamento é $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_3^-$. Por outro lado, a presença de hidroxila provoca um aumento considerável na constante de racemização de tal complexo. Também, como foi observado um aumento muito pequeno (cerca de 10%) na constante de racemização, em solução saturada de orto-fenantrolina, Davies e Dwyer (25) admitiram que a racemização deste complexo se desse por mecanismo intramolecular. A conclusão interessante, contudo, destes autores, é que a zona de influência dos íons não está localizada na superfície do complexo mas modifica a ligação metal-ligante.

Em trabalho subsequente, Davies e Dwyer (26) estudam a racemização de $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ e $\text{Ni}(\text{bipy})_3^{2+}$. A velocidade de racemização de $\text{Ni}(\text{bipy})_3^{2+}$ é acelerada por íons pequenos como cloreto, fluoreto e hidróxido. Em presença de sulfato e de tartarato

não se verifica variação na constante de racemização. Observa-se uma diminuição em presença de nitrato e bromocanforsulfonato. Por outro lado, a constante de racemização do $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ é retardada por cloreto e sulfato. Tal efeito, no entanto, em função dos dados apresentados, parece ser limitado, isto é, a partir da concentração 0,1 M este não é mais intensificado pelo aumento da concentração de ânion (25,26).

Nas mesmas condições o $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ racemiza mais rapidamente que o análogo de bipyridina. Abaixo de $21,3^\circ\text{C}$, contudo, a situação se inverte (26). Isto pode ser adicionado em favor da teoria de Werner (64) sobre a racemização, já que a molécula de bipyridina tem uma maior liberdade de movimento que a de orto-fenantrolina, pela rotação ao redor da ligação, carbono-carbono, que une os dois anéis piridínicos (26).

Com o complexo $\text{Ni}(\text{bipy})_3^{2+}$, o efeito devido a OH^- , Cl^- e F^- é, aparentemente, função de seu tamanho e concentração (26).

Íons grandes, como (+)bromocanforsulfonato, sulfato de cinco nínio, (+)canforsulfonato, α -naftaleno sulfonato e trifenil metil arsônio (26,27) causam um considerável decréscimo na constante de racemização dos tris complexos de níquel com bipyridina e 1,10-fenantrolina. Foi observado (27) que ânions e cátions grandes causam um deslocamento pronunciado, do máximo de absorção, em direção ao vermelho, do complexo $\text{Ru}(\text{o phen})_3^{2+}$, podendo-se verificar um deslocamento semelhante no complexo $\text{Ni}(\text{o phen})_3^{2+}$, o que sugere que a associação ocorre nestas soluções, entre o ion complexo e os eletrólitos adicionados, pela operação de forças de van der Waals (27, 65).

Em um mecanismo de racemização, envolvendo dissociação de um ligante seguida de substituição temporária por moléculas de solveno

te, fica claro que, uma inibição considerável pode ocorrer quando o ion racemizante é cercado por ions estranhos (27). Se, contudo, a racemização é um processo intramolecular, do ponto de vista de Werner (66), Bushra e Johnson (67) e Ray e Dutt (68), o retardamento pode ocorrer como resultado da modificação do caráter da ligação metal-ligante ou, mais provavelmente, pela alteração na diferença de entropia entre os estados inicial e ativado (27).

Davies e Dwyer (28), observaram que as constantes de racemização dos tris complexos de ferro (II) com bipyridina e orto-fenatrolina, são maiores que as constantes de dissociação, o que sugere um mecanismo intramolecular não dissociativo para a racemização destas espécies. Por outro lado, os complexos citados, racemizam muito mais lentamente que os correspondentes de ferro(III). É interessante observar, também, que a presença de HCl (0,1 a 3,0 M) provoca um decréscimo nas constantes de racemização de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{3+}$ e $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{3+}$, enquanto que, em solução 3M de sulfato de amônio, estas constantes são maiores (28). Cumpre notar, aqui, no entanto, que a comparação destes dois dados, é muito difícil pois, enquanto no HCl temos proton e cloreto, no sulfato de amônio temos outros ions. Assim, na nossa opinião, não fica claro se o efeito é do cátion ou do ânion. Provavelmente o resultado observado é um efeito médio.

Em função da observação que a constante de dissociação corresponde ao dobro da de racemização, Davies e Dwyer (27) optam, finalmente por um mecanismo dissociativo para a racemização dos complexos de níquel com bipyridina e orto-fenatrolina (já que a constante de racemização está relacionada com a inversão de um antipoda à outro, enquanto que, a de dissociação está relacionada com a decomposição dos dois isômeros). Isto só é possível se os mecanisis

mos são os mesmos, ou seja, se o passo determinante é o mesmo (28). Por outro lado, Basolo, Hayes e Neumann (22) encontraram a mesma energia de ativação para a racemização e dissociação de $\text{Ni}(\text{o phen})_3^{2+}$. Observou-se, também, o mesmo para $\text{Ni}(\text{bipy})_3^{2+}$.

Para os complexos de orto-fenatrolina e bipyridina com ferro (II) e ferro(III), temos que a constante de racemização é maior que a de dissociação, o que indica um processo intramolecular (26, 28). A racemização de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ é também, catalizada por ácido o que pode indicar processo dissociativo, pelo menos em parte (28). Em contraste, o $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ racemiza independentemente da concentração de ácido (HCl). A ferrifina, tem sua constante de dissociação diminuída em presença de H_2SO_4 (19). Devemos lembrar, aqui, que as constantes de racemização em meio ácido são obtidas levando em conta a constante de dissociação. Como esta é influenciada por pH (69), se não forem tomados certos cuidados, os valores obtidos poderão estar afetados de erro apreciável.

Dickens, Basolo e Neumann (23) observaram um decréscimo na constante de dissociação do $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$, pela ação de ânions, encontrando a seguinte efetividade em retardar a reação: $\text{HSO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$. Estes autores, procuraram explicar tal fenômeno pela formação de pares iônicos menos estáveis que o complexo "livre". Contudo, pela análise das tabelas por eles mesmos fornecidas, diríamos que o cloreto e o nitrato aceleram a reação - sendo o efeito do primeiro bem maior que do segundo - enquanto que, o hidrogenio sulfato retarda.

Neste mesmo trabalho (23), os autores não encontram influência de ânions na constante de racemização da ferroina mas observam um decréscimo com a adição de HNO_3 e/ou LiNO_3 .

Nas conjecturas com pares-iônicos (23), não é detectada ne-

nhuma mudança no espectro visível e ultravioleta, do $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ em presença de sais. Por outro lado, o $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{3+}$ apresenta um leve deslocamento no U.V., na presença de perclorato, cloreto e bissulfato (veja, porém, capítulo 9, figs. 9.22 a 9.33).

No estudo da dissociação de tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II) em presença de hidroxila, Margerum (45) observa que esta é bem mais rápida que em meio ácido. Neste artigo, nota-se que o autor procura manter a força iônica do meio com adição de KCl (KCl+NaOH). Por outro lado, observa-se que a constante de dissociação diminui com o aumento da força iônica. Ainda neste artigo Margerum, admite que o ataque nucleofílico pode ser tanto da água como da hidroxila e, deste modo, supõe a existência de intermediários do tipo $[\text{Fe}(\text{o phen})_3\text{OH}]^+$ e $[\text{Fe}(\text{o phen})_3\text{H}_2\text{O}]^{2+}$. O intermediário com hidroxila perderia a orto-fenantrolina mais rapidamente que o de água. Este mesmo autor, descarta a possibilidade de formação de par-iônico com ânion por não ter observado aceleração por ions como F^- , Cl^- , NO_3^- e ClO_4^- , que deveriam formar par-iônico como OH^- mas, pelo contrário, observa um decréscimo com o aumento da força iônica do meio. Por outro lado, foi observada uma aceleração por cianeto e tiocianato. A solução aquosa de CN^- causa uma dissociação mais rápida que o ion hidroxila.

O estudo da racemização de $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ em presença de canfor sulfonato (38), indica inicialmente um acréscimo na constante de racemização seguido de um decréscimo, com o aumento da concentração de ânion. Isto se verificaria em função da ocupação dos bolsos entre os complexos, como explicado no capítulo 2, onde também se mostra a possibilidade de formação de par-iônico. Um fato importante que aparece, é que o possível par-iônico formado não o é simplesmente à custa de ligações eletrostáticas. Além disso, apa-

rece aí a possibilidade da agregação de um, dois ou três íons (38).

A investigação do efeito do cianeto e da azida, na dissociação de $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ mostra uma grande aceleração (70). Margerum e Morgentaler (70) propõem um mecanismo baseado na interação do nucleófilo com o ferro(II), na face octaédrica, dentro dos bolsos do complexo. Novamente a força iônica não é convenientemente mantida; usou-se Na_2SO_4 ou KCl . Por outro lado, é relegada a segundo plano a hipótese do intermediário com OH^- , há pouco exposta, com base na observação que a dissociação do $\text{Ni}(\text{o phen})_3^{2+}$ não é afetada pela presença de hidroxila ou de qualquer outro nucleófilo (70,71). O outro mecanismo previamente discutido, para o efeito do OH^- , necessita da formação de uma espécie única entre $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ e OH^- , que não é meramente um par-iônico (45,71). Isto pode ser possível se a interação ocorrer entre o nucleófilo e os orbitais d antiligantes, da face octaédrica, do ferro. Esta interação pode enfraquecer as ligações metal-ligante com resultante aumento nas constantes de dissociação (70,72). Margerum e Morgentaler admitem, o par-iônico como sendo de esfera interna (70). Este tipo de interação não ocorreria no $\text{Ni}(\text{o phen})_3^{2+}$ devido a sua configuração eletrônica (70,72).

No trabalho de Raman (46), aparece uma preocupação mais específica em estudar o efeito dos ânions na dissociação do $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Sugere-se que os ânions ocupam o sítio de coordenação deixado vago pela saída de um nitrogênio, conduzindo à uma posterior dissociação. Considera, este autor, que o retardamento provocado pelo $\text{SO}_4^{=}$, não pode ser interpretado sem ambigüidade, já que a sua adição leva a mudanças simultâneas em concentração de proton e bissulfato, além de aparecer a possibilidade de formação de par-iônico.

No estudo da dissociação ácida de $[\text{Fe}(\text{5NO}_2\text{-o phen})_3]^{2+}$, em so

luções aquosas de álcool t-butílico (51,52), percebe-se que a reação é acelerada por ácidos diferentes, na ordem $H_3PO_4 \gg HCl \gg H_2SO_4 > HNO_3 \gg HClO_4$, com a variação da fração molar do álcool. Em solução 40% em etanol, a ordem encontrada é a mesma (73). Em soluções de água-acetonitrila, encontrou-se a ordem $H_3PO_4 > Cl_3C-CO_2H > HCl > H_2SO_4 > HNO_3$ (55). No caso de mistura água-dioxano observa-se, na faixa de 0 à 0,5 M em ácido e em solução 60% em dioxano, que os ácidos que aceleram a reação são $H_3PO_4 > CCl_3CO_2H > HCl$ e, os que retardam são $HClO_4 > H_2SO_4$ (56). Burgess (56), considera que a formação do par-iônico, nestes casos, deve levar a um aumento nas constantes de velocidade e, tenta justificar o decréscimo em presença de ácido sulfúrico ou perclórico como consequência do decréscimo da atividade da água, embora não descarte completamente a possibilidade do par-iônico.

No estudo da reação de $Fe(bipy)_3^{2+}$ com cianeto, em soluções aquosas binárias, este mesmo autor considera que o ataque do nucleófilo pode se dar no complexo de ferro(II) de spin baixo (74,75). É levantada a hipótese do ataque de cianeto às posições 6 e 6' do ligante com posterior ataque ao ferro (76), embora o próprio Burgess ache isto muito pouco provável.

No estudo da dissociação de $Fe(o phen)_3^{2+}$ em DMSO (47), foi encontrado que a constante, em presença de ácido sulfúrico é pouco dependente da concentração deste. No entanto, em presença de LiCl, observa-se um aumento considerável na constante de dissociação, tanto que, em solução 0,05 M em H_2SO_4 , esta aumenta com o aumento da concentração de LiCl. De modo contrastante, em solução com concentração fixa de LiCl (0,1 M) observa-se um decréscimo na constante com o aumento na concentração de ácido sulfúrico. Os autores (47) tentam considerar a existência de pares-iônicos como

$[\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+} \cdot \text{Cl}^-]$ e $[\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+} \cdot \text{HSO}_4^-]$, atribuindo a diferença de comportamento à possível polarizabilidade do cloreto em contraste com a rigidez do bissulfato. Na nossa opinião, a existência do par-iônico com bissulfato, é mais provável, sendo, a estabilidade do par-iônico com cloreto prejudicada pelo próprio caráter nucleófilo deste último.

Mais detalhes sobre a formação de pares-iônicos, nestes complexos serão vistos no capítulo a seguir.

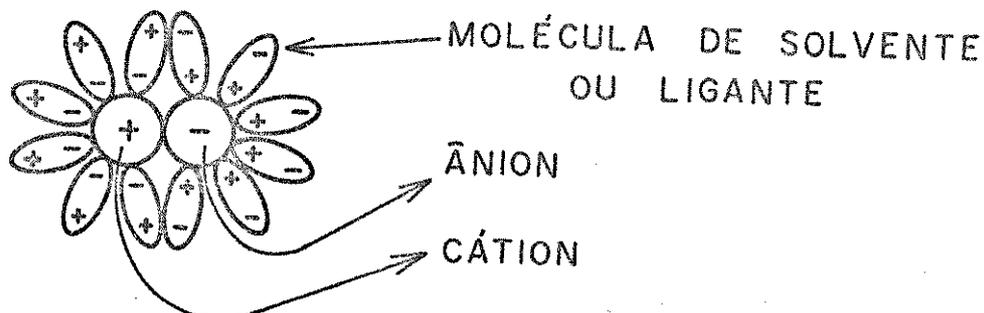
6. FORMAÇÃO DE PARES-IÔNICOS

A definição precisa de par-iônico tem sido fonte de algumas dificuldades tanto para aqueles interessados no comportamento de soluções de eletrólitos como para os que se preocupam com velocidades e mecanismos de reações químicas (77). Em todo o caso, o par-iônico detem o status de uma configuração estável com parâmetros definidos, admitindo-se que esteja em equilíbrio com seus íons livres remanescentes (77). Independentemente do modelo utilizado, admite-se que a associação de íons será mais pronunciada quando a constante dielétrica do meio for baixa, os íons tiverem carga elevada e estiverem presentes em grande concentração.

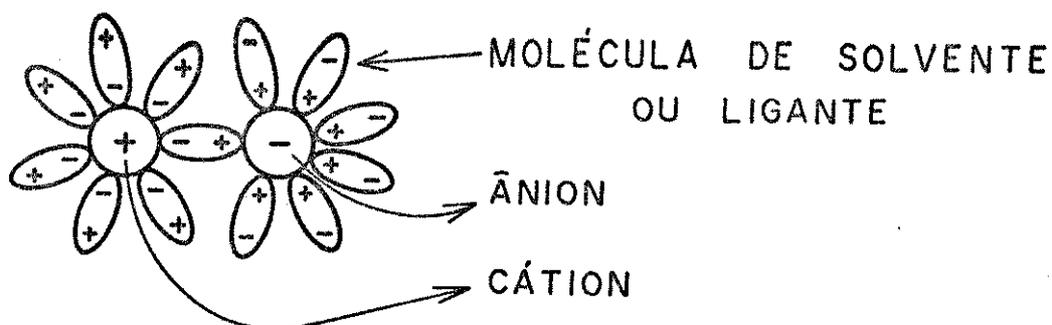
Não temos intenção aqui, de discutir a fundo o problema geral concernente à formação de pares-iônicos. Contudo, arriscaremos algumas idéias com o intuito de convencionar neste trabalho o que vem a ser par-iônico.

Admitiremos, inicialmente, que o par-iônico é uma entidade que possui configuração estável com parâmetros definidos e, que está em equilíbrio com os íons livres remanescentes. Por outro lado, por implicação do próprio nome, teríamos que supor que as forças de ligação, ou interação, fossem principalmente do tipo iônico. Contudo, no nosso caso específico, além de interações ion-ion, ion-dipolo, etc., temos que admitir a existência de ligações covalentes e de forças de van der Waals. Deste modo, para nos, a palavra par-iônico implica em associação de íons sem especificar o tipo de interação. Assim, levando em consideração estas observações, podemos definir três tipos de par-iônico.

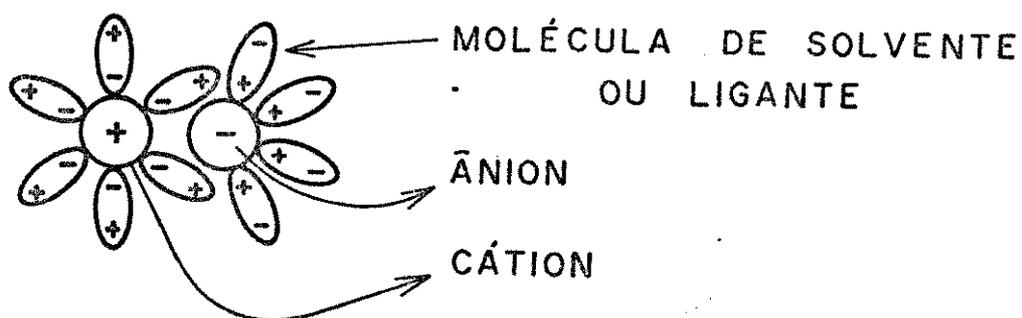
1º) Par iônico de contato:



2º) Par-iônico de esfera externa:



3º) Par-iônico de incrustação:



Nos desenhos as moléculas associadas aos ions foram desenhadas todas iguais, para efeito de simplificação.

Davies e Dwyer [27] observaram que na determinação da solubilidade de perclorato de (+) e (-) tris-(1-10-fenantrolina)rutênio(II), em presença de eletrólitos óticamente ativos, cátions e ânions grandes causam um deslocamento pronunciado no máximo de ab-

sorção, em direção ao vermelho. Um deslocamento semelhante pode ser observado com o complexo de níquel, o que sugere que a associação ocorre, nestas soluções, entre o ion complexo e os eletrólitos adicionados, pela operação de forças de van der Waals (78).

Margerum (45), em seu estudo sobre a dissociação de $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$, em presença de hidroxila, considera como muito pouco provável a formação de par-iônico entre o complexo e OH^- , por não ter observado um aumento similar, na constante de dissociação, na presença de ânions como Cl^- , F^- , NO_3^- e ClO_4^- . Pelo contrário, o que se verifica é um decréscimo com o aumento da força iônica (45). Em trabalho seguinte (70), o mesmo autor considera possível a formação de par-iônico entre OH^- e a ferroína, se ocorrer interação entre o nucleófilo e os orbitais d antiligantes do ferro, na face octaédrica do complexo.

Dickens, Basolo e Neumann (23), observando o decréscimo da constante de dissociação ácida de $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$, em presença de ânions como HSO_4^- , Cl^- e NO_3^- , admitem a possibilidade de formação de par-iônico, embora, só tenham tido evidências espectrais para o complexo de orto-fenantrolina com ferro(III). Estes autores supõem que a formação do par-iônico é completa em concentração aniônica 0,2 M.

Em presença de ânions orgânicos grandes (38), aparecem algumas evidências de formação de par-iônico. O espectro do $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ sofre um deslocamento no seu máximo, de 266 nm para 268 nm, na presença de solução 0,1 M de d,l-10 canforsulfonato. É interessante notar, que o máximo da fenantrolina na região do ultravioleta, em pH 9, muda de 265 nm para 267 nm, na presença do mesmo ânion, o que sugere, portanto, interação com o ligante.

No estudo da dissociação ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$,

em soluções água-metanol (24), encontra-se a seguinte efetividade em acelerar a reação, $\text{Cl}^- \gg \text{Br}^- \sim \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- > \text{HSO}_4^- \sim \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$, o que contrasta com o efeito de retardamento encontrado em meio aquoso. Os autores, consideram, então, em contraste com a referência 23, que os efeitos de aceleração são devidos à formação de pares iônicos que se dissociam mais rapidamente que o complexo livre. É considerada, ainda, a possibilidade da existência de dois tipos de par-iônico. Um se formando com a retirada de solvente dos bolsões do complexo (chamado de par-iônico interno) e, o outro sem a saída das moléculas do solvente (chamado de par-iônico externo). Sem levar em consideração a existência ou não destas espécies, segundo a nossa classificação estas seriam consideradas, respectivamente, como de incrustação e uma mistura de esfera externa e incrustação.

Estudando a dissociação de complexos de derivados de orto-fenantrolina com Fe(II) em soluções água-álcool t-butílico e, em presença de ácidos fosfórico, clorídrico, sulfúrico, nítrico e perclórico, Burgess (51) chega a admitir, embora com certas reservas, a formação de pares-iônicos que reagiriam mais rapidamente que o complexo livre. Entretanto, no mesmo tipo de estudo em solução aquosa de acetonitrila, este autor levanta novamente a questão, admitindo, praticamente, a existência de pares-iônicos menos estáveis que os complexos livres (55).

Na dissociação ácida de $\text{Fe}(\text{X-ophen})_3^{2+}$ ($\text{X}=\text{H}$, 5- NO_2 , 4,7- CH_3 , 3- SO_3^-) em misturas dioxano-água, Burgess, Mekhail e Gardner (56) admitem que o efeito dos ions presentes (ions originários dos ácidos) podem exercer dois tipos de efeitos. Em primeiro lugar, através da formação de par-iônico e, em segundo pela modificação da atividade do solvente o que afetaria tanto a reatividade do comple-

xo livre como a do par-iônico. Vejamos a opinião destes autores: "O resultado usual, da formação de par-iônico, entre um cátion complexo e um ânion simples, é o aumento nas velocidades de substituição do primeiro. No caso presente, contudo, a velocidade decresce com o aumento da concentração de ácido sulfúrico ou perclórico. Sentimos que estas reduções observadas, nas velocidades de aquação, podem ser principalmente atribuídas ao decréscimo na atividade com o aumento da concentração de ácido... mas, devido a dados recentes (79,80) não é possível descartar a formação de par-iônico, na presente situação".

Pelos resultados deste trabalho (56) podemos ver que na solução de 60% em dioxano há um acréscimo na dissociação ácida do $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ em presença de H_3PO_4 , $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ e HCl (ordem decrescente de intensidade de efeito) até um máximo, a partir do qual há uma diminuição ($\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H} > \text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4$). Para as soluções com HClO_4 e H_2SO_4 há sempre um decréscimo, com o ácido perclórico exercendo uma ação maior. Na nossa opinião, não é fácil explicar os efeitos que ocorrem nestes casos e a explicação dos autores acima (56) deixa um pouco a desejar. Em primeiro lugar, com o enriquecimento da fração orgânica torna-se mais fácil a formação de par-iônico. Em segundo lugar, já era sabido que o perclorato forma sais pouco solúveis com este tipo de cátions complexos, enquanto que os cloretos são bem solúveis. Estas duas informações seriam suficientes para que se levantasse a hipótese da formação de par-iônico mais estável com ClO_4^- . Por outro lado, não podemos esquecer que o grau de dissociação dos ácidos utilizados muda com o meio. Por exemplo, o K_a do HCl é estimado em cerca de 10^{-8} em acetona (81,82). Analisando os valores das constantes de dissociação em água, dos ácidos em questão, diríamos, intuitivamente, que na solução de dioxano a dissociação seria $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H} \sim \text{HCl} \sim \text{H}_3\text{PO}_4$, que

corresponde, aproximadamente, à ordem dos efeitos. Esta afirmação deve ser aceita, contudo, com certa reserva.

Yoneda et al. (83), medindo a solubilidade de $\text{Fe}(\text{o phen})_3(\text{ClO}_4)_2$ em água, até a força iônica 0,5 a 25°C , em presença de haletos, sulfato, acetato e tricloroacetato, consideram a associação entre SO_4^- e $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$. Por outro lado, Yamatera e Yokoyama (84) consideram a constante de associação de $\text{Ru}(\text{o phen})_3\text{SO}_4$, em água, como 47.

No estudo da dissociação ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, em presença de ânions diversos, Raman (46) chega a rejeitar a formação de par-iônico atribuindo os efeitos à outras causas (ver capítulo sobre efeito de ânions).

Van Meter e Neumann (39), medindo as constantes de racemização e dissociação de $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ em vários solventes, consideram que quando ocorre associação do íon complexo com ClO_4^- , o efeito observado é o retardamento da racemização. O efeito do perclorato é maior em acetonitrila e acetona que em metanol ou N,N-dimetilformamida. Os autores chegam a dar valores da constante de equilíbrio e da fração do cátion complexo na forma de par-iônico. Em acetona, a fração de complexo na forma de par-iônico chega à 1,00. Estes mesmos autores, já haviam encontrado evidência da formação de par-iônico, em diversos solventes por medidas em NMR (85).

No estudo da racemização térmica de $\text{Cr}(\text{o phen})_3^{2+}$, Kane-Maguire e Edwards (86) consideram que a ação dos ânions que retardam a reação, se efetua pela formação de par-iônico. Encontram evidências espectrais e, a ordem de efeito observada é $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

Lars Johanson (41-43) estudou, por meio de medidas de solubilidade, a formação de pares-iônicos (ou complexos de esfera exter-

na, como êle os intitula) envolvendo as espécies $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$. É interessante notar, que este autor destaca que, para a formação do par-iônico, não é suficiente considerar somente o tamanho e a carga dos ions interagentes, já que suas simetrias, estruturas moleculares e distribuição de cargas são, provavelmente, mais importantes (41). Além disso, considera, também, a importância da solvatação dos ânions. Assim, enquanto o fluoreto é fortemente solvatado, não formando par-iônico, o iodeto e o perclorato perdem facilmente as águas de solvatação, acomodando-se nos bolsões. Johanson chega a admitir a formação de pares-iônicos com carga negativa. Podemos perceber, que o tipo de espécie considerada por este autor, corresponde ao que chamamos de par-iônico de incrustação. Segundo Johanson, ainda (42), dois tipos de interação são importantes, ou seja, atração eletrostática entre Fe^{2+} e os ânions e interação de van der Waals entre estes e os ligantes 1-10-fenantrolina ou 2,2'-bipiridina. A força de atração eletrostática depende da distância que os ânions podem alcançar dentro dos bolsões. Isto favorece ions menos fortemente hidratados, como, por exemplo, ClO_4^- , em comparação com Cl^- e F^- . Também, sendo menos profundos, os bolsos do $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, os pares-iônicos deste cátion são mais fortes que os de $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$. Outro fator, a interação dos ânions com os sistemas eletrônicos π de ophen e bipy, tende a favorecer a orto-fenantrolina, com a consequente observação que o I^- forma espécies mais estáveis com $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$ que com o complexo de bipiridina (42). Considerando os ânions orgânicos, são formados pares-iônicos especialmente fortes com aqueles que contêm um anel aromático, como, por exemplo, o ion salicilato (42). Johanson salienta, ainda, como o oxalato, apesar de sua carga dupla, forma pares-iônicos de força muito modesta, pois, além de não ter aneis

aromáticos, a sua carga maior resulta, também em hidratação mais forte, o que constrange a atração eletrostática.

No nosso ponto de vista, não pode ser descartada a possibilidade de interação dos ânions com os eletrons antiligantes do ferro, embora isto esteja, de certa maneira, implícito quando Johanson considera a interação dos ânions com o sistema π dos ligantes.

Num trabalho recente (47) sobre a dissociação de ferroína na presença de HCl ou H_2SO_4 , em dimetilsulfóxido, percebe-se claramente a aceleração por cloreto e retardamento por bissulfato, tendo os autores levantado a hipótese de formação de par-iônico.

7. INFLUÊNCIA DE CÁTIONS EM VELOCIDADES DE REAÇÕES

No que concerne aos sistemas em estudo muito pouco há sobre o efeito de cátions. A única indicação direta que aparece na literatura é no artigo de Dickens, Basolo e Neumann (23) que se refere ao mecanismo de racemização e dissociação de $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{3+}$. Pode-se, no entanto, obter algumas informações indiretas a partir dos dados de Krumholz (20,31,87), quando este autor passa do sistema $\text{KCl}+\text{HCl}$ para o $\text{LiCl}+\text{HCl}$, a fim de melhor controlar as condições do meio de reação. Este autor supunha que a não correspondência das constantes calculadas com as observadas se devia ao fato do K^+ afetar a "atividade" das espécies reagentes, diferentemente do H^+ (31). Procurou, então, corrigir este efeito substituindo K^+ por Li^+ , obtendo, assim, a esperada correspondência entre os valores calculados e os experimentais.

Num trabalho publicado em 1935, Beese e Johnson (88) estudaram a influência de cátions sobre a racemização do $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. Neste caso, a aceleração observada é atribuída à interação entre os oxigênios não ligados do oxalato e os cátions em solução.

Bell e Prue (89), utilizam a reação de depolimerização da diacetona álcool ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$) em presença de hidróxidos de metais alcalinos, alcalino terrosos e de tálio, com a finalidade de determinar as constantes de dissociação destes hidróxidos. Assumem, estes autores, que o retardamento observado na constante catalítica aparente da reação, com a concentração crescente dos hidróxidos é devido à associação $\text{M}^{n+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MOH}^{(n-1)+}$. O efeito observado segue a ordem $\text{Tl}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$.

No estudo da hidrólise de iodeto de carbetoximetiltriethylamônio ($\text{NEt}_3^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$) e de acetato de etila, por soluções de hidróxidos de metais, Bell e Waing (90) chegam à uma situação semelhante.

à descrita no artigo anterior, ou seja, a adição de sais de metais alcalinos e alcalino terrosos, na solução, causa um decréscimo na constante de reação. Supõe-se (90) que a causa seja o equilíbrio de associação indicado um pouco acima.

Jones (91), verificou um efeito de cátions na constante de detritiação da acetofenona, a 25°C, em meio alcalino, pela adição de sais. A ordem crescente, do efeito observado, é $K^+ < Na^+ < Li^+ < Ba^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+}$, isto é, o Mg^{2+} é o que mais retarda a reação. Não se observou influência dos ânions presentes.

Mais recentemente (86), Kane-Maguire e Edwards, verificaram, no estudo da racemização térmica do $Cr(\text{ophen})_3^{3+}$, que cátions como H^+ , Li^+ , Na^+ , e K^+ , retardam o processo. Os autores indicam a ordem $H^+ > Li^+ = K^+ = Na^+$. No entanto, pela interpretação da mesma tabela indicada no artigo, indicaríamos a ordem $H^+ > Na^+ > Li^+ = K^+$.

Gallay, Vicent e Alfsen (92) relataram as mudanças específicas dos parâmetros cinéticos da reação da oxoesteróide isomerase por ions divalentes (Ca^{2+} , Sr^{2+} e Mg^{2+}). O efeito observado foi atribuído à mudanças na estrutura da água.

Nos capítulos a seguir iniciamos a descrição do trabalho experimental, e a discussão dos resultados por nós obtidos, no estudo dos efeitos salinos sobre a hidrólise ácida do $Fe(\text{ophen})_3^{2+}$ e $Fe(\text{bipy})_3^{2+}$.

8. PARTE EXPERIMENTAL

8.1. APARELHAGEM UTILIZADA

Equipamento fotométrico - As medidas cinéticas foram feitas num espectrofotômetro Zeiss modelo PM20, onde as leituras de transmitância podem ser feitas com uma precisão de 0,1% no máximo da escala.

Os espectros, para a verificação da formação de pares-iônicos foram obtidos num espectrofotômetro Zeiss modelo DMR 21.

Termostatos - Foi utilizado, como termostato de reação, um Colora Ultra-Thermostat tipo NB, auxiliado por um agitador mecânico provido de hélice. Como fonte fria usou-se um Colora Cold Thermostat tipo KT10K. A constância de temperatura no termostato NB chegou a ser melhor que $0,01^{\circ}\text{C}$. No entanto, devido a fatores diversos não foi possível obter sempre esta estabilidade. No máximo, porém, a variação na temperatura de reação não superou a faixa de $\pm 0,03^{\circ}\text{C}$.

Potenciômetro - Para as titulações potenciométricas utilizou-se um potenciômetro automático Metrohm modelo E536/E535.

Eletrodos - Foi usado o eletrodo Metrohm EA 246 de Ag/AgCl, conjugado, para a realização das titulações potenciométricas.

Termômetro - As leituras de temperatura foram feitas no próprio banho de reação, com um termômetro JUMO de imersão total graduado em $0,1^{\circ}\text{C}$, de 0 a 100°C . A sua calibração é parcialmente descrita logo abaixo.

Cronômetro - Foi utilizado um da marca Heuer com divisões de

1/5 de segundo.

8.2. CALIBRAÇÕES

Termômetro - O termômetro utilizado foi calibrado com os sistemas $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ($0,00^\circ\text{C}$) (93), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ ($32,38^\circ\text{C}$) (93,94) e $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ ($61,34^\circ\text{C}$) (94,95).

Os detalhes da calibração do termômetro em questão estão descritos na referência 96.

Material volumétrico:

Balões - Foram calibrados com água destilada em equilíbrio térmico com a sala. Os desvios nos volumes foram menores que 0,03%.

Pipetas - Inicialmente utilizamos pipetas calibradas da mesma maneira que os balões com desvios menores de 0,03%. Contudo, logo verificamos que o uso de pipetas graduadas não implicava em alteração perceptível dos resultados obtidos, passando, então a preferir estas (a não ser em caso de preparação de solução estoque) por economia de tempo.

Bureta de pistão Metrohm - Utilizada para adicionar quantidade exata de solução de HCl. Calibrada apresentou desvio de 0,01%.

8.3. PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS COMPLEXOS

Os complexos foram preparados e purificados utilizando indicações dadas por Krumholz (10), ou seja:

Complexo tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II), perclorato - Síntese: Dissolveu-se 0,50 g (1,7 mmoles) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 10 ml de

água fervida num Schlenk deaerado a 40°C. Adicionou-se, a seguir, 1,05 g (5,3 mmoles) de orto-fenantrolina dissolvida em 10 ml de metanol. Deixou-se no banho por 15 minutos adicionando-se a seguir 1,5 ml de NaClO₄ 4 M gota a gota. Deixou-se à 40°C por 1 hora para ocorrer uma melhor aglomeração do precipitado. Em seguida levou-se o frasco à geladeira onde permaneceu por 2 horas numa temperatura entre 0 e 5°C. Filtrou-se na trompa usando funil de placa porosa. Lavou-se com HClO₄ diluído e frio até que a lavagem saísse incolor. A seguir lavou-se com água fria e com água à temperatura ambiente. Secou-se num dessecador a vácuo. Quantidade obtida 1,34 g (93% do teórico).

Recristalização: Dissolveu-se o complexo, à temperatura ambiente em cerca de 1 litro de metanol 90%. Precipitou-se o complexo pela adição de NaClO₄ 0,4 M e a seguir com 4 M. Sempre gota a gota. Resfriou-se na geladeira, filtrou-se e secou-se como por ocasião da síntese. Quantidade obtida 1,04 g (80% do produto bruto).

Complexo tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II),perclorato - Síntese: Preparado de modo análogo ao anterior. Usou-se 0,38 g de FeSO₄.7H₂O (1,3 mmoles) e 0,51 g de 2,2'-bipiridina (3,3 mmoles). Produto obtido 0,617 g (70% do teórico).

Recristalização: Semelhante ao processo do complexo anterior, com a diferença que se usou 140 ml de metanol 50%. Produto recristalizado 0,58 g (95% do produto bruto).

8.4. PREPARO E ANÁLISE DAS SOLUÇÕES

Soluções de sais e de HCl - Sempre que possível, as soluções de molalidade conhecida foram obtidas por pesagem direta do sal e

da água. Caso contrário, encontrou-se a molaridade por titulação e a molalidade através de uma curva molaridade versus molalidade, construída para cada substância por medidas de densidade, ou seja, determinou-se, por triplicata, a densidade da solução mais concentrada e, por cálculo obteve-se a molalidade. A seguir, admitindo-se a adição de certo volume de água à esta solução, nas mesmas condições, recalculou-se a molaridade e em seguida a molalidade e, assim, sucessivamente (ver adendo I). Com os resultados obtidos, construiu-se a curva molaridade versus molalidade. Comparou-se curvas obtidas deste modo com curvas integralmente experimentais, obtidas por medidas de densidade, tendo sido observada ótima concordância. As tituações foram realizadas potenciomêtricamente com nitrato de prata, descrito a seguir, obtendo-se resultados afetados por um desvio da ordem de 0,1 a 0,2%.

Solução de nitrato de prata - Dissolveu-se um titrisol (16,987 g em nitrato de prata) em 998,2 ml de água destilada, obtendo-se, assim, uma solução 0,1002 M. Esta solução foi utilizada para titular todos os cloretos e brometos utilizados.

Soluções dos complexos - Para o andamento dos trabalhos, os complexos foram dissolvidos em água destilada em quantidade adequada para fornecer uma concentração final, no recipiente de reação, ao redor de 10^{-5} M. Sempre após a dissolução, a solução era filtrada para eliminar a parte não dissolvida.

Soluções para a obtenção dos espectros para verificação da formação de par-iônico - A concentração, dos complexos, usada na cela foi cerca de 10^{-5} M. As soluções de sais, ou água, foram adicionadas à 2 ml dos complexos com uma pipeta de 25 ml.

8.5. PRECISÃO NA CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Inicialmente, em função do material volumétrico calibrado e, das titulações efetuadas, trabalhou-se em condições onde as concentrações finais estavam afetadas de um erro estimado em $\pm 0,4\%$, no pior dos casos. Contudo, como foi observado que o sistema não era sensível, dentro do erro experimental, a pequenas variações na concentração, operou-se em condições menos rigorosas, sendo, neste caso, admitido que as concentrações estejam afetadas de um erro máximo de 1%.

8.6. TÉCNICA DAS MEDIDAS CINÉTICAS

As medidas foram feitas em sala com ar condicionado numa tentativa de evitar flutuações na temperatura do ambiente, para maior estabilização do termostato. No entanto, como o levantamento de dados experimentais durou cerca de três anos, não se conseguiu uma temperatura ambiente muito estável, isto é, a variação observada foi de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ou, em outras palavras, variou de 18 a 28°C . Isto prejudicou um pouco o controle de temperatura de reação mas, mesmo assim, trabalhou-se dentro de $\pm 0,03^{\circ}\text{C}$. Em várias oportunidades obteve-se até, controle melhor que $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ mas, para efeito de simplificação consideraremos sempre $0,03^{\circ}\text{C}$.

As amostras eram retiradas dos frascos de reação com auxílio de uma seringa plástica de 1 ml, em intervalos de tempo adequados e lidas um minuto após. Aqui, o aparelho usado apresenta a vantagem de utilizar apenas uma cela fixa de pequeno volume (0,4 ml) que é esvaziada com auxílio de uma bomba. Isto implica, obviamente, numa economia de substância e de tempo, permitindo, portanto, leituras em intervalos de tempo relativamente curtos em se compa-

rando com outro aparelho onde fosse utilizada a mesma técnica de a mostragem. A cada série de medidas o zero e o 100% do aparelho eram verificados. Para isto, utilizou-se água destilada, uma vez que não se notou nenhuma diferença entre a absortividade desta e das soluções de sais, nos comprimentos de onda utilizados. Uma ob jeção que poderia ser feita, no que se refere ao uso de apenas uma cela, e o problema da sobra de material na mesma o que falsearia a leitura seguinte. A experiência mostrou, porém, que com apenas uma lavagem com cerca de 0,5 ml de água (na verificação do 100%) ou da solução em estudo, tal problema é evitado.

A concentração de complexo, utilizada na reação, foi da ordem de 10^{-5} M, o que permitiu, na maioria dos casos, o trabalho na faixa de transmitância de 18 a 75%. Isto implica em cerca de seis meias vidas.

A adição do complexo no frasco de reação era feita após a termostatização da solução salina.

8.7. CÁLCULO E REPRODUTIBILIDADE DAS CONSTANTES EXPERIMENTAIS

As constantes foram calculadas numa calculadora de mesa Hewlett-Packard, 9820 A, programável. Uma cópia do programa encontra-se no adendo II.

Através dos gráficos $\ln A$ versus tempo, procedeu-se a uma es colha dos pontos em função da sua distância da reta média. Assim, quando algum ponto era eliminado, a constante era recalculada. A reprodutibilidade nos valores das constantes experimentais, obtidas em ocasiões diferentes mostrou-se ao redor de 1%.

8.8. OBTENÇÃO DE ESPECTROS

Os espectros para a verificação da formação de par-iônico foram obtidos contra um branco correspondente, num espectrofotômetro Zeiss modelo DMR 21. Para a região do visível foram usadas celas de vidro de 1,000 cm de caminho ótico. Para o ultravioleta usou-se celas de quartzo de 0,500 cm, no caso do $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ e 0,200 cm no caso do $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$. Para os espectros de bipy e ophen usou-se esta última cela. Foram sempre usadas as mesmas celas tomando-se cuidado para não inverter as posições da do branco e do complexo.

9. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentamos os resultados experimentais, ou seja, os valores das constantes de dissociação e os gráficos correspondentes, além das energias de ativação. Também são apresentados os espectros, em solução aquosa, em presença ou não de sal, dos complexos $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ e dos ligantes bipy e ophen. Demais resultados são apresentados na discussão (capítulo 10).

As tabelas 9.1 à 9.12 se referem à dissociação de tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II) em presença de sais. A concentração de ácido clorídrico utilizada foi 0,012 M para as temperaturas de 20,00 e 30,00°C e 0,012 e 0,048 M para a temperatura de 25,00°C. Variou-se, nesta temperatura, a concentração de ácido para verificar algum possível efeito deste fator, além de ter, assim, uma série feita nas mesmas condições que o complexo de ophen (vide abaixo).

As tabelas 9.13 à 9.25 se referem à dissociação de tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II) em presença de eletrólitos, nas temperaturas de 25,00, 30,00 e 35,00°C. A de número 9.13, especificamente, refere-se às soluções contendo apenas HCl. A concentração de ácido utilizada em todos os casos é 0,048 M. Nas soluções onde há apenas HCl este valor é descontado da concentração total para efeito de comparação com os demais casos.

As concentrações de ácido utilizadas, para a realização das experiências, foram as mínimas para que se obtivesse dissociação total dos complexos. Obviamente isto não se aplica às soluções de complexo de bipiridina com ferro(II) em presença de HCl 0,048 M.

A flutuação nas temperaturas, em todos os casos, pode ser considerada $\pm 0,03^\circ\text{C}$ e o desvio na energia de ativação é estimado em $\pm 1,5$ kJ/mol.

As figuras 9.1 à 9.12 referem-se aos conteúdos das tabelas 9.1 à 9.12 e as figuras 9.13 à 9.21 aos das tabelas 9.13 à 9.25.

As figuras 9.22 à 9.33 correspondem aos espectros obtidos com intenção de obter evidências para a formação de par-iônico.

DISSOCIAÇÃO DE TRIS-(2,2'-BIPIRIDINA)FERRO(II)

Tabela 9.1. Cloreto de lítio

N	Conc. sal /mol.kg ⁻¹	H ⁺ =0,048 M		H ⁺ =0,012 M		Ea/kJ.mol ⁻¹
		25 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	20 ^o C k/10 ⁻⁵ .s ⁻¹	25 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	30 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	
1	0	1,87		1,27	2,96	122,6
2	0,075	2,08	0,100	1,40	3,09	118,8
3	0,112	-	0,099	1,42	-	-
4	0,175	2,05	0,098	1,37	3,18	119,2
5	0,250	2,14	0,097	1,43	3,20	117,8
6	0,500	2,19	0,095	1,46	3,23	117,9
7	0,750	2,20	0,093	1,44	3,24	117,8
8	1,00	2,18	0,091	1,45	3,22	118,7
9	1,25	2,14	0,088	1,42	3,16	118,0
10	1,50	2,12	0,085	1,38	3,12	119,5
11	1,75	2,06	0,083	1,38	3,08	119,2
12	2,00	2,02	0,080	1,35	3,06	121,1
13	2,25	2,02	0,078	1,34	2,99	120,8
14	2,50	1,95	0,075	1,32	2,96	120,4

Tabela 9.2. Cloreto de sódio

1	0	1,87	5,63	1,27	2,96	122,6
2	0,075	2,03	6,16	1,36	3,12	119,8
3	0,175	2,06	6,29	1,38	3,21	120,4
4	0,25	2,12	6,29	1,42	3,22	120,6
5	0,50	2,21	6,43	1,46	3,31	121,1
6	0,75	-	6,40	1,45	3,27	120,5
7	1,00	2,28	6,49	1,47	3,25	119,0
8	1,25	-	6,47	1,46	3,22	118,6
9	1,50	2,26	6,35	1,46	-	-
10	1,75	2,25	6,30	1,44	3,17	119,4
11	2,00	2,22	6,23	1,41	3,11	118,8
12	2,25	2,21	6,20	1,40	3,10	118,9
13	2,50	2,19	6,13	1,38	3,06	118,8

9,9-10⁻⁵
8,15-10⁻⁵
10,3-10⁻⁵

DISSOCIAÇÃO DE TRIS-(2,2'-BIPIRIDINA)FERRO(II)

Tabela 9.3. Cloreto de potássio

N	Conc. sal /mol.kg ⁻¹	H ⁺ =0,048 M		H ⁺ =0,012 M		Ea/kJ.mol ⁻¹
		25 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	20 ^o C k/10 ⁻⁵ .s ⁻¹	25 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	30 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	
1	0	1,87	5,63	1,27	2,96	122,6
2	0,075	1,97	6,26	1,34	3,10	118,2
3	0,175	2,06	6,45	1,40	3,16	117,4
4	0,25	2,10	6,49	1,39	3,19	117,6
5	0,50	2,23	6,69	1,49	3,25	116,8
6	0,75	2,27	6,65	1,52	3,26	117,5
7	1,00	2,29	6,73	1,54	3,26	116,6
8	1,25	2,34	6,81	-	3,32	-
9	1,50	2,33	6,79	1,49	3,32	117,3
10	1,75	2,33	6,87	1,47	3,31	116,1
11	2,00	2,33	6,72	1,51	3,29	117,4
12	2,25	2,30	6,57	1,47	3,29	119,0
13	2,50	2,30	6,59	1,45	3,29	118,8

Tabela 9.4. Cloreto de amônio

1	0	1,87	5,63	1,27	2,96	122,6
2	0,14	2,07	6,29	1,39	3,17	119,5
3	0,25	2,16	6,41	1,45	3,25	119,9
4	0,59	2,25	6,64	1,49	3,32	118,9
5	0,91	2,30	6,63	1,49	3,37	120,1
6	1,06	2,30	6,65	1,49	3,37	119,9
7	1,39	2,30	6,70	1,51	3,39	119,8
8	1,54	2,32	6,69	1,47	3,38	119,7
9	1,87	2,29	6,71	1,48	3,35	118,8
10	2,38	2,31	6,67	1,48	3,32	118,6
11	2,59	2,29	6,65	1,47	3,32	118,8

DISSOCIAÇÃO DE TRIS-(2,2'-BIPIRIDINA)FERRO(II)

Tabela 9.5. Cloreto de magnésio

N	Conc. sal /mol.kg ⁻¹	H ⁺ =0,048 M		H ⁺ =0,012 M		Ea/kJ.mol ⁻¹
		25 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	20 ^o C k/10 ⁻⁵ .s ⁻¹	25 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	30 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	
1	0	1,87	5,63	1,27	2,96	122,6
2	0,060	2,06	-	-	-	-
3	0,122	2,11	6,23	1,40	3,28	122,7
4	0,251	2,17	6,47	1,43	3,34	121,2
5	0,380	2,23	-	-	-	-
6	0,510	2,22	6,27	1,40	3,27	122,0
7	0,647	2,20	-	-	-	-
8	0,770	2,15	6,09	1,36	3,11	120,5
9	0,910	2,08	5,91	1,32	3,03	120,7
10	1,18	1,93	5,45	1,25	-	-
11	1,31	-	5,25	1,19	2,74	122,1
12	1,57	1,77	4,91	1,11	2,56	122,0
13	2,00	-	4,16	0,976	2,24	124,4
14	2,15	1,49	3,98	-	-	-

Tabela 9.6. Cloreto de cálcio

1	0	1,87	5,63	1,27	2,96	122,6
2	0,102	2,12	6,15	1,40	3,17	121,2
3	0,210	2,19	6,24	1,43	3,24	121,7
4	0,428	2,26	6,39	1,44	3,25	120,2
5	0,650	2,24	6,28	1,43	3,20	120,3
6	0,778	2,19	6,17	1,36	3,15	120,4
7	0,985	2,15	5,99	1,35	3,04	120,0
8	1,09	2,09	5,91	1,31	2,95	118,8
9	1,32	2,02	5,57	1,25	2,89	121,6
10	1,67	1,87	5,13	1,17	2,66	121,6
11	1,80	1,81	4,99	1,13	2,60	121,9

DISSOCIAÇÃO DE TRIS-(2,2'-BIPIRIDINA)FERRO(II)

Tabela 9.7. Cloreto de Estrôncio

N	Conc. sal /mol.kg ⁻¹	H ⁺ =0,048 M		H ⁺ =0,012 M		Ea/kJ.mol ⁻¹
		25 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	20 ^o C k/10 ⁻⁵ .s ⁻¹	25 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	30 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	
1	0	1,87	5,63	1,27	2,96	122,6
2	0,066	2,05	-	-	3,20	-
3	0,134	2,13	6,26	1,42	3,22	121,0
4	0,277	2,23	6,48	1,45	3,23	118,7
5	0,419	2,27	-	-	-	-
6	0,560	2,28	6,45	1,44	3,24	119,2
7	0,708	2,27	-	-	-	-
8	0,850	2,23	6,23	1,40	3,14	119,5
9	0,993	2,19	5,99	1,41	3,03	119,8
10	1,29	2,11	5,76	1,33	2,91	119,7
11	1,44	-	5,66	1,26	2,83	118,9
12	1,74	1,94	5,28	1,19	2,71	120,8
13	2,21	1,74	4,70	1,08	2,40	120,5
14	2,40	1,65	4,37	-	-	-

Tabela 9.8. Cloreto de Bário

1	0	1,87	5,63	1,27	2,96	122,6
2	0,076	2,09	6,21	1,36	3,05	117,6
3	0,158	2,17	6,32	1,42	3,16	118,9
4	0,319	2,22	6,44	1,45	3,23	119,1
5	0,481	2,27	6,43	1,45	3,24	119,5
6	0,567	2,27	6,35	1,44	3,21	119,7
7	0,730	2,28	6,31	1,42	3,19	119,7
8	0,820	2,27	6,29	1,42	3,18	119,7
9	0,982	2,23	6,10	1,37	3,13	120,8
10	1,24	2,19	5,86	1,37	3,03	121,4
11	1,33	2,15	5,83	-	2,91	-

DISSOCIAÇÃO DE TRIS-(2,2'-BIPIRIDINA)FERRO(II)

Tabela 9.9. Brometo de sódio

N	Conc. sal /mol.kg ⁻¹	[H ⁺]=0,048 M		[H ⁺]=0,012 M		Ea/kJ.mol ⁻¹
		25 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	20 ^o C k/10 ⁻⁵ .s ⁻¹	25 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	30 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	
1	0	1,87	5,63	1,27	2,96	122,6
2	0,110	1,96	6,05	1,32	2,97	117,5
3	0,225	2,00	6,10	1,34	2,98	117,2
4	0,337	-	-	1,34	-	-
5	0,452	2,02	5,98	1,30	2,91	116,9
6	0,568	-	-	1,31	-	-
7	0,682	2,01	5,79	1,29	2,86	118,0
8	0,792	2,00	5,57	1,25	2,78	118,8
9	1,03	1,99	5,46	1,28	2,75	119,5
10	1,15	1,92	5,40	1,20	2,67	118,1
11	1,39	1,84	5,24	1,16	2,54	116,6
12	1,76	1,79	4,91	1,11	2,48	119,7
13	1,90	1,73	4,86	1,09	2,40	118,0

Tabela 9.10. Brometo de potássio

1	0	1,87	5,63	1,27	2,96	122,6
2	0,132	1,96	5,92	1,31	3,00	119,9
3	0,270	2,03	5,95	1,31	2,92	117,5
4	0,545	2,03	5,86	1,26	2,85	116,8
5	0,844	2,01	5,76	1,23	2,78	116,3
6	0,995	1,99	5,64	1,23	2,79	118,1
7	1,29	1,97	5,53	1,18	-	-
8	1,45	1,98	5,43	1,16	2,70	118,5
9	1,75	1,94	5,29	1,11	2,62	118,2
10	2,22	1,89	5,07	1,05	2,50	117,8
11	2,41	1,85	4,96	1,01	2,48	118,8

DISSOCIAÇÃO DE TRIS-(2,2'-BIPIRIDINA)FERRO(II)

Tabela 9.11. Brometo de amônio

N	Conc. sal /mol.kg ⁻¹	H ⁺ =0,048 M		H ⁺ =0,012 M		Ea/kJ.mol ⁻¹
		25 ^o C k/10 ⁻⁴ ,s ⁻¹	20 ^o C k/10 ⁻⁵ ,s ⁻¹	25 ^o C k/10 ⁻⁴ ,s ⁻¹	30 ^o C k/10 ⁻⁴ ,s ⁻¹	
1	0	1,87	5,63	1,27	2,96	122,6
2	0,113	1,97	5,92	1,29	2,96	118,9
3	0,233	2,01	5,96	1,32	2,96	118,4
4	0,467	2,03	5,92	1,30	2,93	118,1
5	0,700	2,02	5,74	1,28	2,87	118,9
6	0,825	1,99	5,74	1,26	2,81	117,3
7	1,08	1,96	5,58	1,24	2,80	119,2
8	1,20	1,95	5,62	1,24	2,72	116,5
9	1,45	1,90	5,42	1,22	2,68	118,1
10	1,84	1,86	5,23	1,18	2,59	118,2
11	2,00	1,81	5,18	1,14	2,57	118,3

Tabela 9.12. Brometo de magnésio

1	0	1,87	5,63	1,27	2,96	122,6
2	0,088	1,99	5,87	1,29	2,95	119,3
3	0,185	2,01	5,86	1,28	2,93	118,9
4	0,372	1,96	5,55	1,22	2,79	119,3
5	0,553	1,86	5,17	1,15	2,60	119,2
6	0,650	1,80	5,00	1,11	2,46	117,7
7	0,850	1,69	4,57	1,03	2,32	120,0
8	0,949	1,61	4,44	0,985	2,22	118,9
9	1,14	1,48	4,07	0,909	2,04	119,1
10	1,44	1,30	3,51	0,794	1,79	120,4
11	1,55	1,24	3,30	0,747	1,67	119,8

DISSOCIAÇÃO DE TRIS-(1,10-FENANTROLINA)FERRO(II)

Tabela 9.13. Ácido clorídrico

N	Conc. HCl /mol.kg ⁻¹	25 ^o C k/10 ⁻⁵ .s ⁻¹	-30 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	35 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	Ea/kJ.mol ⁻¹
1	0	7,82	1,82	4,22	128,8
2	0,07	-	1,80	4,19	-
3	0,09	7,78	-	-	-
4	0,19	7,75	-	-	-
5	0,20	-	1,81	4,21	-
6	0,32	7,69	-	-	-
7	0,45	7,59	1,78	4,19	130,5
8	0,70	7,46	-	-	-
9	0,80	7,50	-	-	-
10	0,83	7,37	1,75	4,00	129,2
11	1,08	7,32	-	-	-
12	1,09	7,33	-	-	-
13	1,21	-	1,67	3,85	-
14	1,48	6,84	1,62	3,73	129,6
15	1,79	6,68	-	-	-
16	1,83	6,53	1,55	3,53	128,9
17	1,94	6,55	-	-	-
18	2,04	6,32	-	-	-
19	2,14	6,13	-	-	-
20	2,20	6,19	-	-	-
21	2,21	6,28	1,52	3,40	129,0
22	2,35	5,99	-	-	-

DISSOCIAÇÃO DE TRIS-(1,10-FENANTROLINA)FERRO(II)

Tabela 9.14. Cloreto de lítio

N	Conc. sal /mol.kg ⁻¹	25 ^o C k/10 ⁻⁵ .s ⁻¹	30 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	35 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	Ea/kJ.mol ⁻¹
1	0	7,82	1,82	4,22	128,8
2	0,25	7,60	1,74	4,10	128,7
3	0,50	7,45	-	-	-
4	0,75	7,24	1,69	3,99	130,4
5	1,00	7,10	1,67	3,92	130,5
6	1,25	6,94	1,60	3,78	129,5
7	1,50	6,64	-	-	-
8	1,75	6,48	1,54	3,54	129,7
9	2,00	6,27	1,50	3,57	132,9
10	2,25	6,09	1,47	3,43	132,0
11	2,50	5,85	-	3,40	-

Tabela 9.15. Cloreto de sódio

1	0	7,82	1,82	4,22	128,8
2	0,25	7,64	1,78	4,14	129,1
3	0,50	7,58	-	4,15	-
4	0,75	7,46	1,75	4,06	129,4
5	1,00	7,37	1,73	4,02	129,6
6	1,25	7,23	1,71	3,97	130,1
7	1,50	7,13	-	3,93	-
8	1,75	-	1,65	3,89	-
9	2,00	6,89	1,61	3,79	130,2
10	2,25	6,76	1,62	3,67	129,2
11	2,50	6,65	1,58	3,59	128,8

DISSOCIAÇÃO DE TRIS-(1,10-FENANTROLINA)FERRO(II)

Tabela 9.16. Cloreto de potássio

N	Conc. sal /mol.kg ⁻¹	25 ^o C k/10 ⁻⁵ .s ⁻¹	30 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	35 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	Ea/kJ.mol ⁻¹
1	0	7,82	1,82	4,22	128,8
2	0,25	7,67	-	4,13	-
3	0,50	7,66	1,82	-	-
4	0,75	7,58	1,79	4,13	129,5
5	1,00	7,60	1,81	-	-
6	1,25	7,59	1,78	4,15	129,8
7	1,50	7,55	-	-	-
8	1,75	7,58	1,78	4,13	129,5
9	1,90	7,59	-	-	-
10	2,00	7,49	1,79	4,11	130,1
11	2,10	7,52	-	-	-
12	2,20	7,51	-	-	-
13	2,25	7,42	1,78	4,10	130,6
14	2,50	7,42	1,77	4,08	130,2

Tabela 9.17. Cloreto de amônio

1	0	7,82	1,82	4,22	128,8
2	0,141	7,68	1,83	-	-
3	0,288	7,62	1,81	4,23	130,9
4	0,592	7,55	1,81	4,22	131,5
5	0,908	-	-	-	-
6	1,06	7,51	1,80	4,17	131,0
7	1,39	7,49	-	-	-
8	1,54	7,35	1,78	4,11	131,5
9	1,87	7,36	1,77	4,09	131,0
10	2,38	7,30	1,75	4,01	130,1
11	2,59	7,29	1,73	4,05	131,0

DISSOCIAÇÃO DE TRIS-(1,10-FENANTROLINA)FERRO(II)

Tabela 9.18. Cloreto de magnésio

N	Conc. sal /mol.kg ⁻¹	25 ⁰ C k/10 ⁻⁵ .s ⁻¹	-30 ⁰ C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	35 ⁰ C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	Ea/kJ.mol ⁻¹
1	0	7,82	1,82	4,22	128,8
2	0,122	7,44	1,74	4,02	128,9
3	0,251	7,30	1,73	3,87	127,4
4	0,510	6,95	1,65	3,81	125,7
5	0,770	6,50	-	-	-
6	0,910	6,06	1,49	3,40	131,8
7	1,18	5,67	-	-	-
8	1,31	5,41	1,30	3,08	128,5
9	1,57	4,92	1,16	2,80	132,8
10	2,00	4,21	0,987	2,43	133,9
11	2,15	3,95	0,932	2,27	133,5

Tabela 9.19. Cloreto de cálcio

1	0	7,82	1,82	4,22	128,8
2	0,102	7,46	1,70	4,15	131,1
3	0,213	7,38	1,67	4,11	131,1
4	0,435	7,19	1,65	4,02	131,4
5	0,655	6,90	-	-	-
6	0,778	6,67	-	3,72	-
7	0,985	6,42	-	-	-
8	1,09	6,28	1,38	3,47	130,5
9	1,32	5,99	1,30	3,28	129,8
10	1,67	5,51	1,19	3,04	130,4
11	1,80	5,25	1,12	3,00	133,0

DISSOCIAÇÃO DE TRIS-(1,10-FENANTROLINA)FERRO(II)

Tabela 9.20. Cloreto de estrôncio

N	Conc. sal /mol.kg ⁻¹	25°C k/10 ⁻⁵ .s ⁻¹	30°C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	35°C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	Ea/kJ.mol ⁻¹
1	0	7,82	1,82	4,22	128,8
2	0,134	7,36	1,75	4,11	131,4
3	0,277	7,29	1,73	4,07	131,4
4	0,560	6,98	1,67	3,85	130,4
5	0,852	6,60	-	-	-
6	0,993	6,29	1,50	3,53	131,8
7	1,29	6,16	-	-	-
8	1,44	5,85	1,42	3,23	130,5
9	1,74	5,46	1,26	2,99	129,9
10	2,21	4,93	1,16	2,77	131,8
11	2,40	4,70	1,07	2,61	130,9

Tabela 9.21. Cloreto de bário

1	0	7,82	1,82	4,22	128,8
2	0,076	7,56	1,75	4,18	130,6
3	0,158	7,54	1,73	4,14	130,1
4	0,319	7,28	1,71	4,01	130,3
5	0,481	7,29	1,68	-	-
6	0,567	7,11	1,64	3,93	130,6
7	0,730	6,97	1,62	-	-
8	0,820	6,77	1,55	3,83	132,3
9	0,982	6,69	1,49	3,73	131,2
10	1,24	6,50	1,46	3,58	130,3
11	1,33	6,35	-	3,49	-

DISSOCIAÇÃO DE TRIS-(1,10-FENANTROLINA)FERRO(II)

Tabela 9.22. Brometo de sódio

N	Conc. sal /mol.kg ⁻¹	25 ^o C k/10 ⁻⁵ .s ⁻¹	30 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	35 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	Ea/kJ.mol ⁻¹
1	0	7,82	1,82	4,22	128,8
2	0,108	7,14	1,73	3,99	131,4
3	0,230	7,08	1,68	3,90	130,3
4	0,456	6,77	1,63	3,81	132,0
5	0,680	6,60	-	-	-
6	0,792	6,41	1,51	3,55	130,7
7	1,03	6,32	-	-	-
8	1,16	6,19	1,37	3,34	128,7
9	1,49	6,03	1,41	3,30	129,8
10	1,76	5,73	1,27	3,16	130,4
11	1,90	5,63	1,22	3,16	131,7

Tabela 9.23. Brometo de potássio

1	0	7,82	1,82	4,21	128,8
2	0,132	7,32	1,73	-	-
3	0,270	-	1,70	3,96	-
4	0,545	7,00	1,66	-	-
5	0,844	-	-	-	-
6	0,995	6,71	1,55	3,62	128,7
7	1,29	-	-	-	-
8	1,45	-	1,53	3,47	-
9	1,75	6,38	1,48	3,31	125,6
10	2,22	-	1,40	3,21	-
11	2,41	6,12	1,42	3,10	123,9

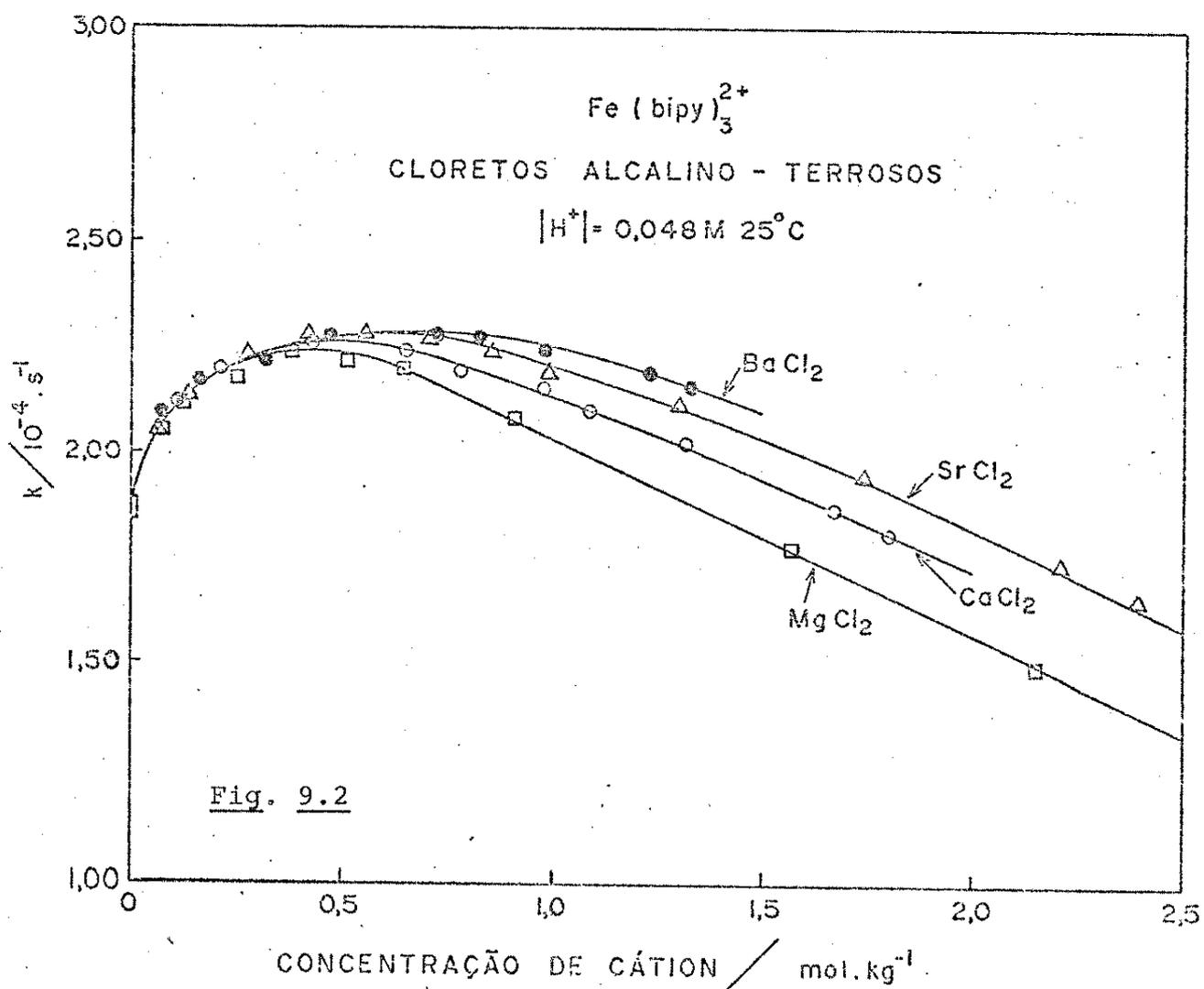
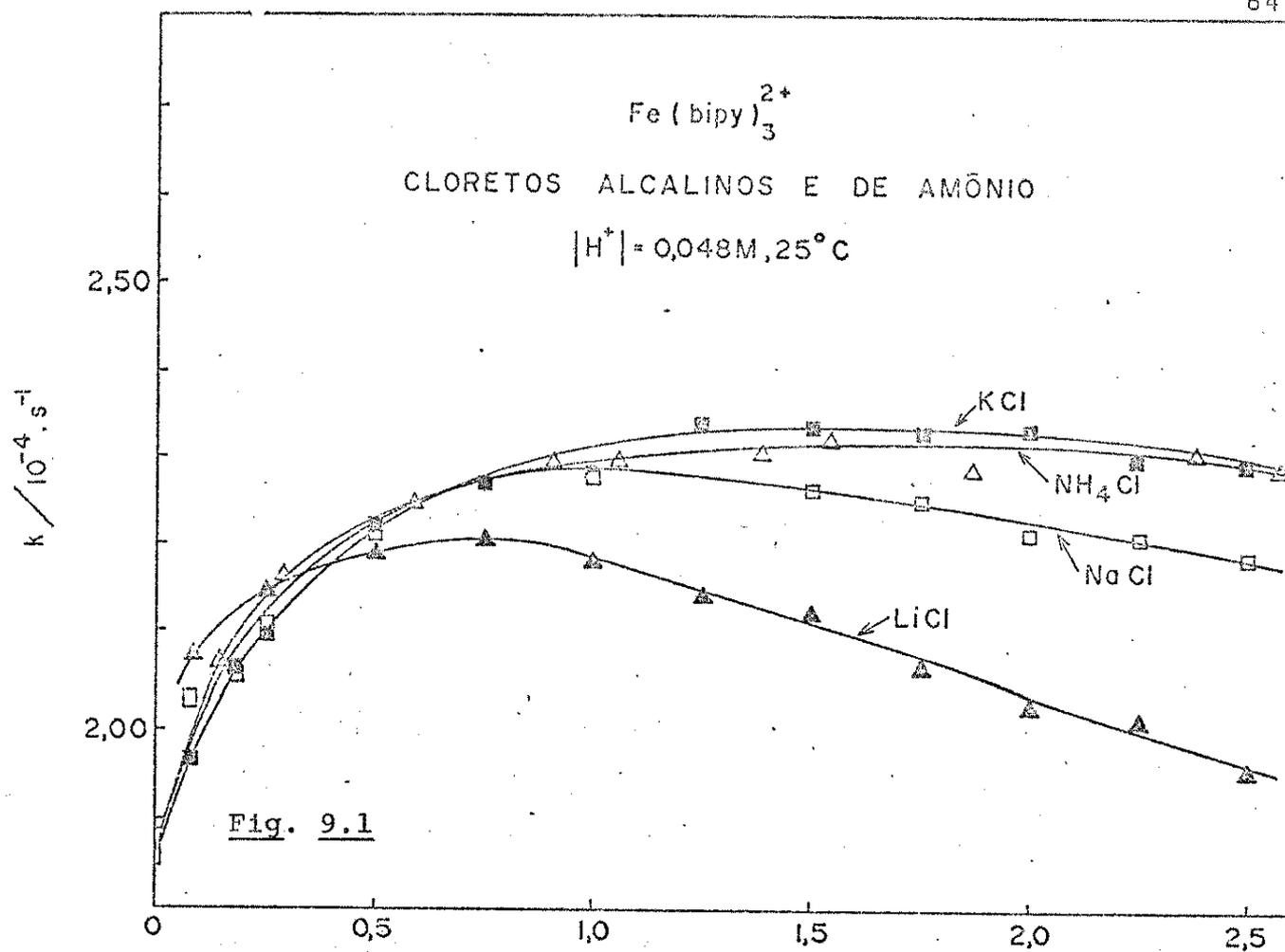
DISSOCIAÇÃO DE TRIS-(1,10-FENANTROLINA)FERRO(II)

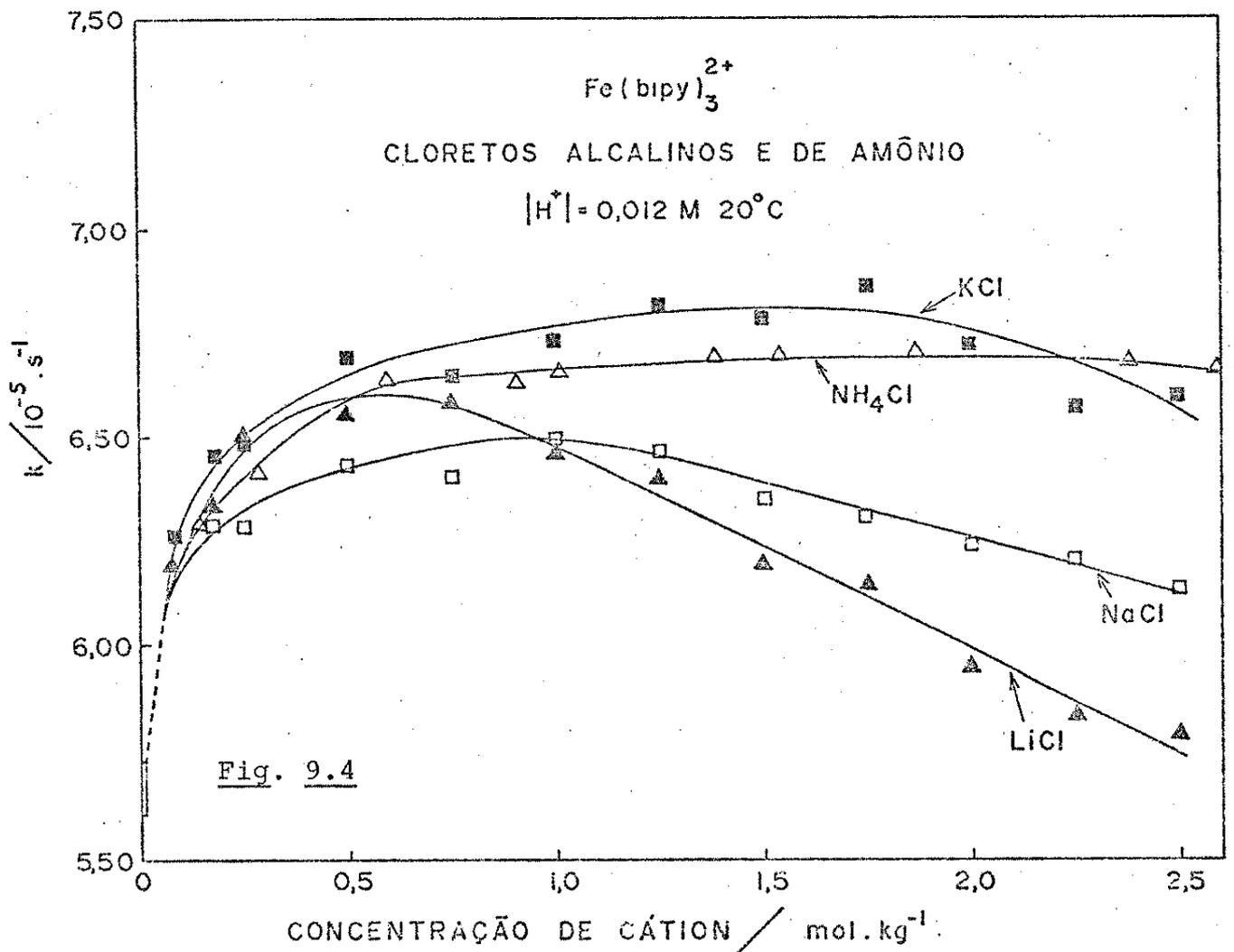
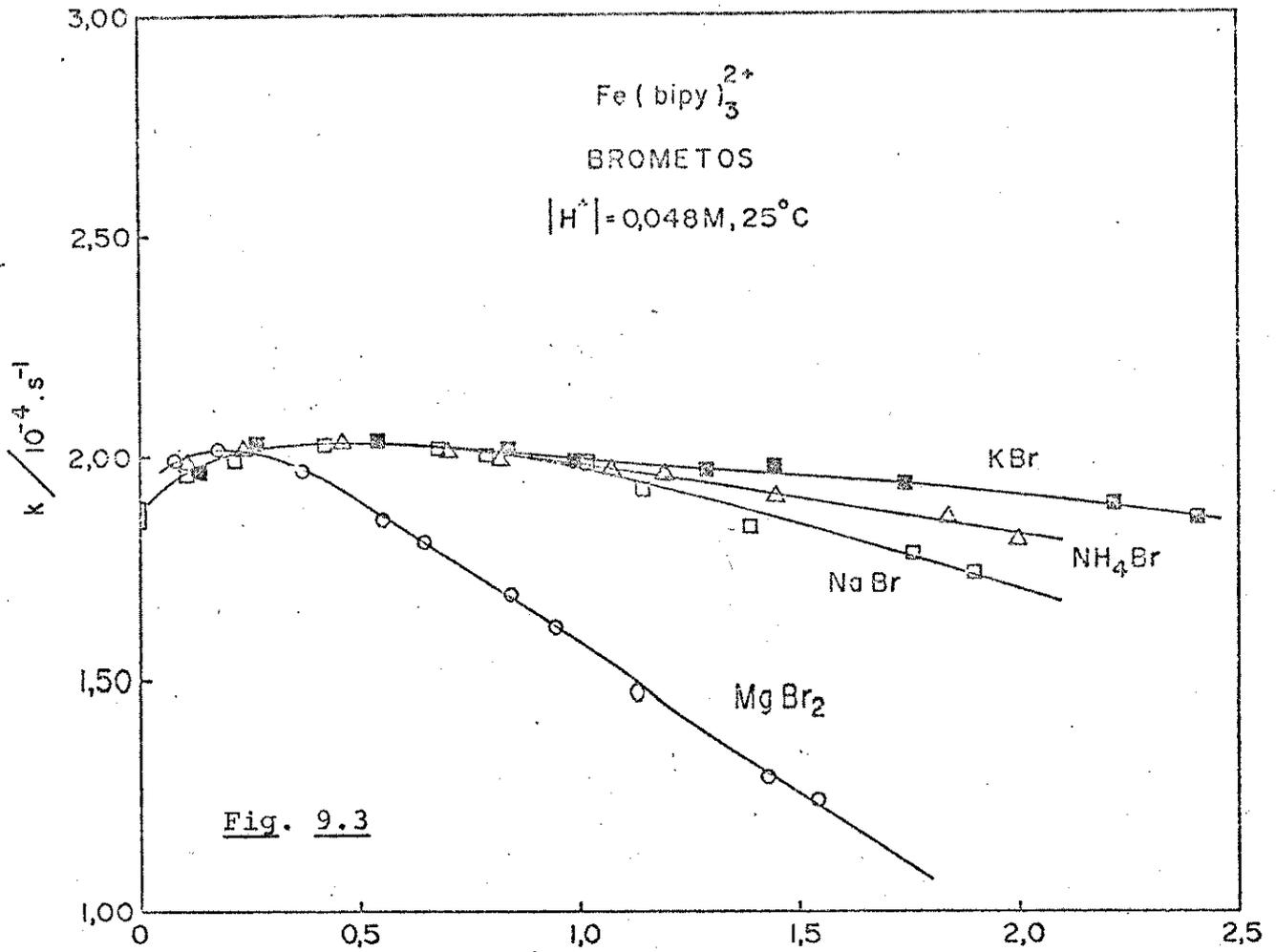
Tabela 9.24. Brometo de amônio

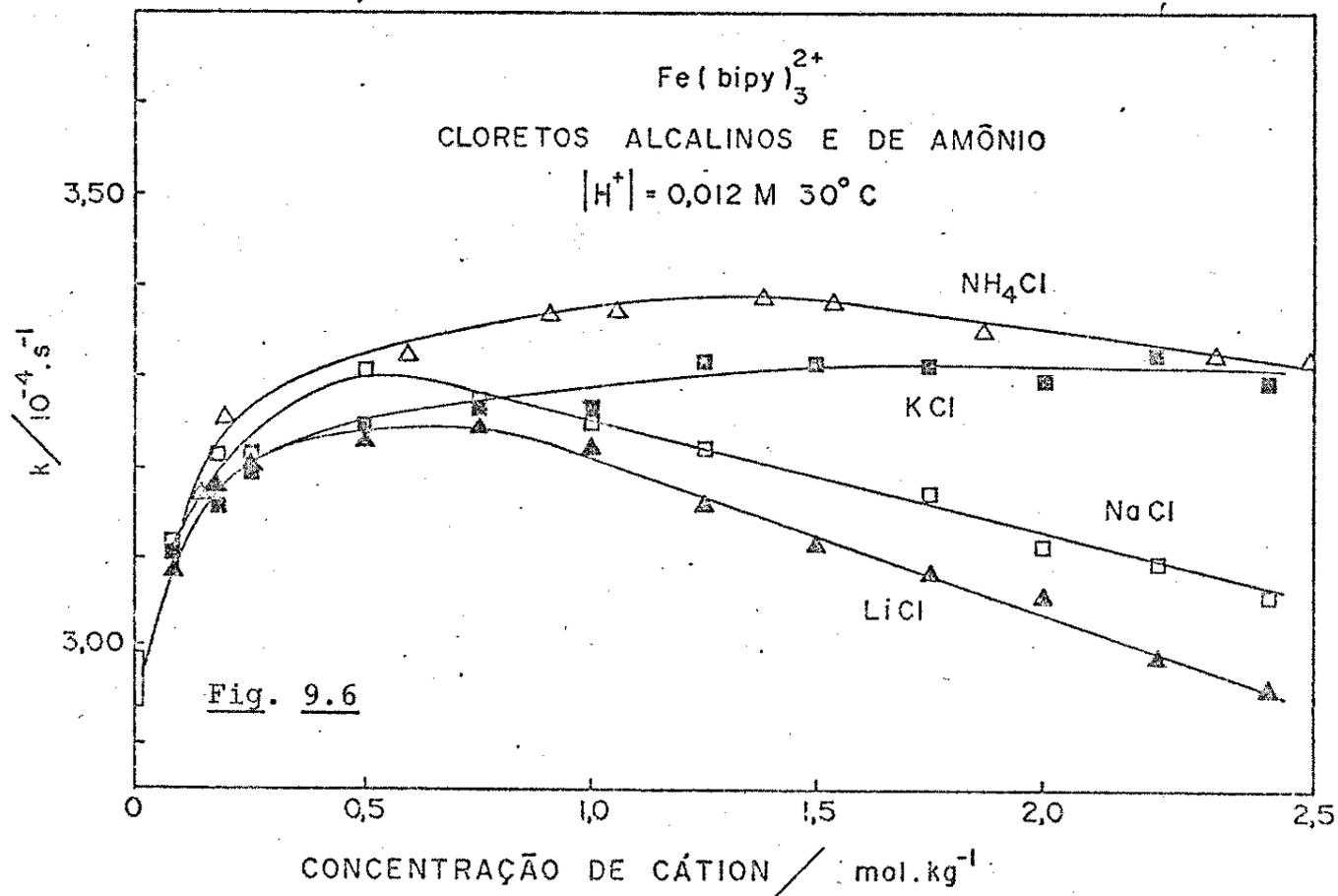
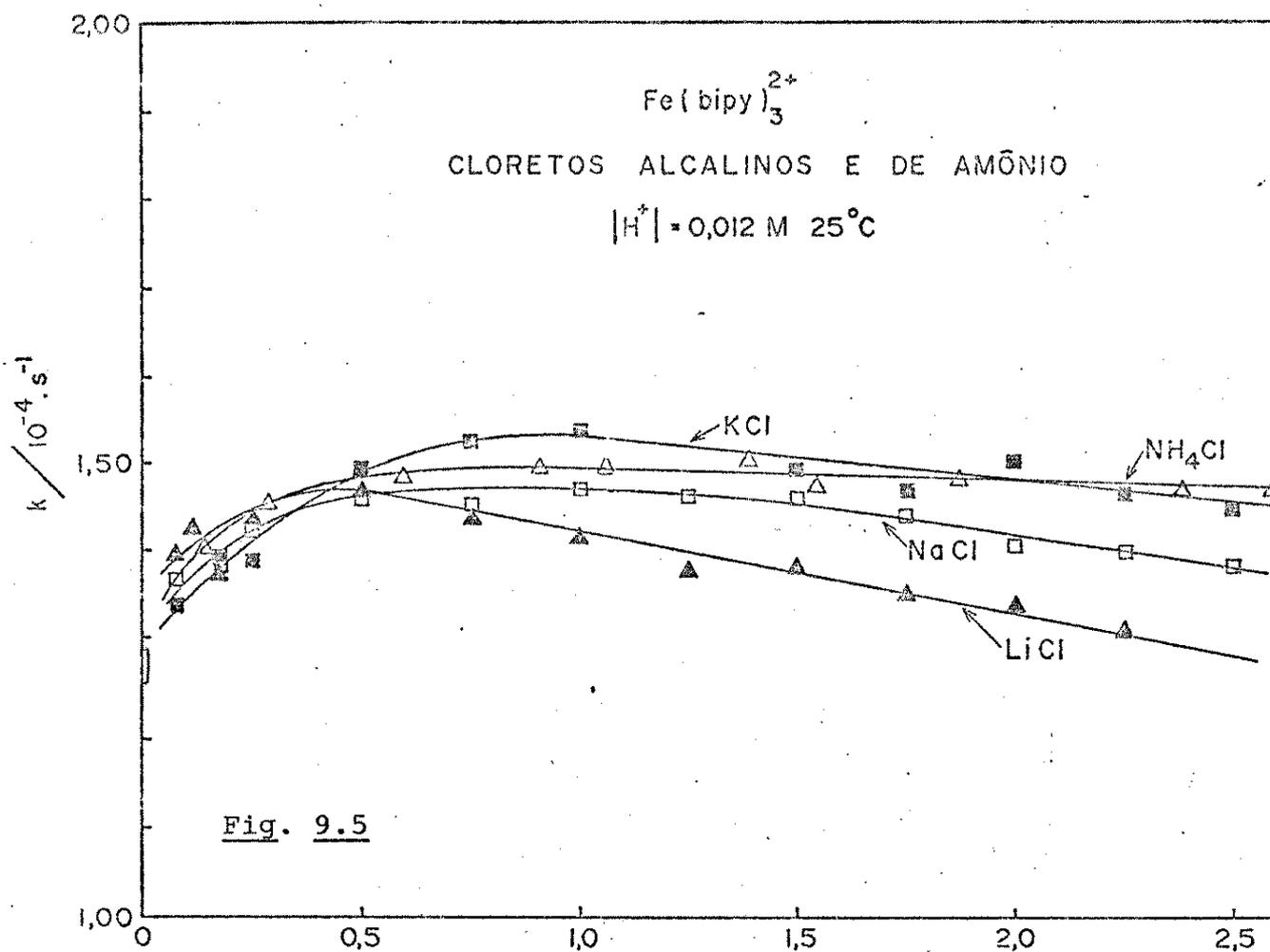
N	Conc. sal /mol.kg ⁻¹	25 ^o C k/10 ⁻⁵ .s ⁻¹	30 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	35 ^o C k/10 ⁻⁴ .s ⁻¹	Ea/kJ.mol ⁻¹
1	0	7,82	1,82	4,22	128,8
2	0,113	7,45	1,74	4,01	128,6
3	0,233	7,45	1,70	3,94	127,2
4	0,467	7,14	1,66	3,87	129,1
5	0,825	6,94	1,61	3,58	129,1
6	1,20	6,63	1,54	3,52	127,5
7	1,45	6,57	1,50	3,45	126,7
8	1,84	6,23	1,44	3,31	127,6
9	2,00	6,06	1,41	3,33	130,1

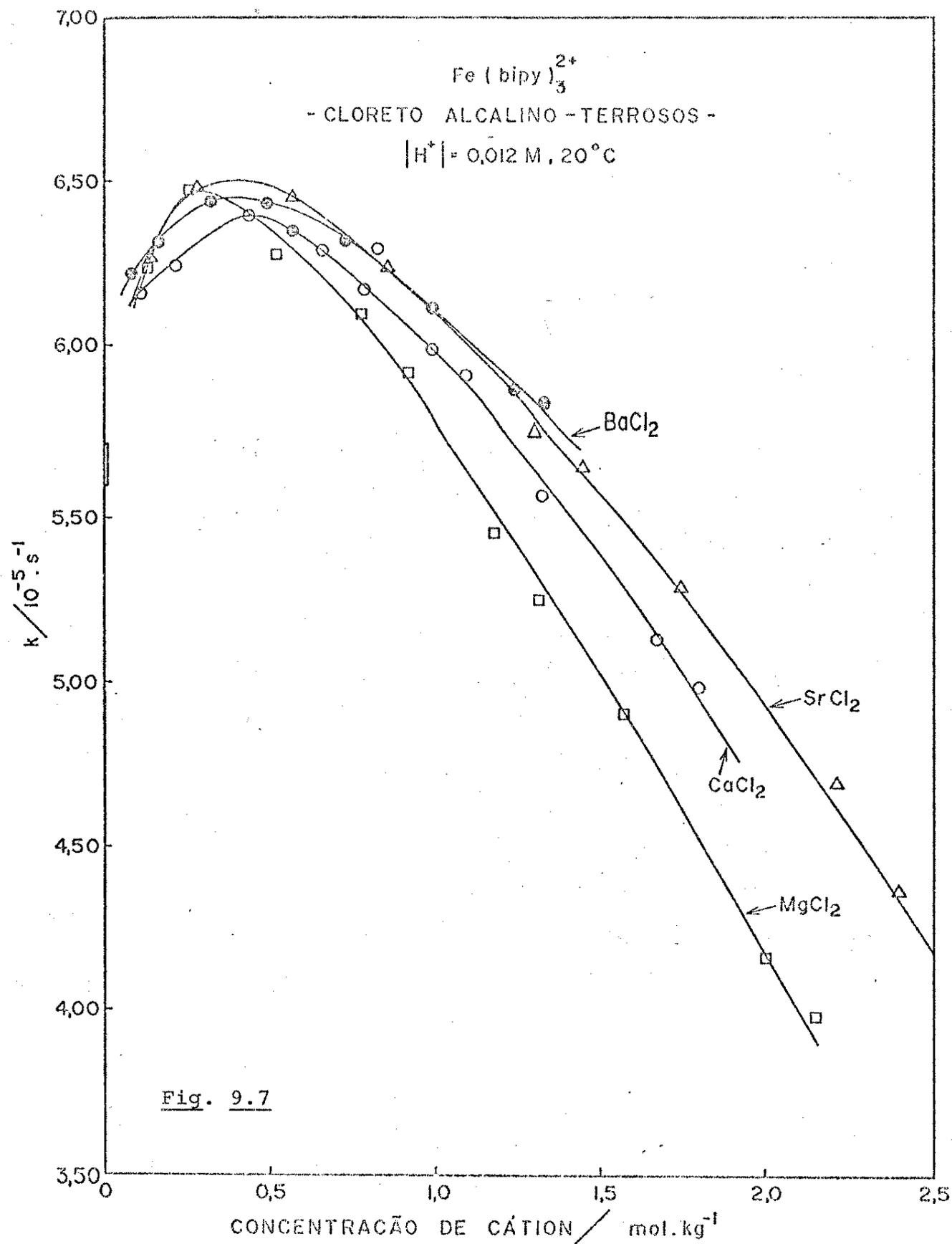
Tabela 9.25. Brometo de magnésio

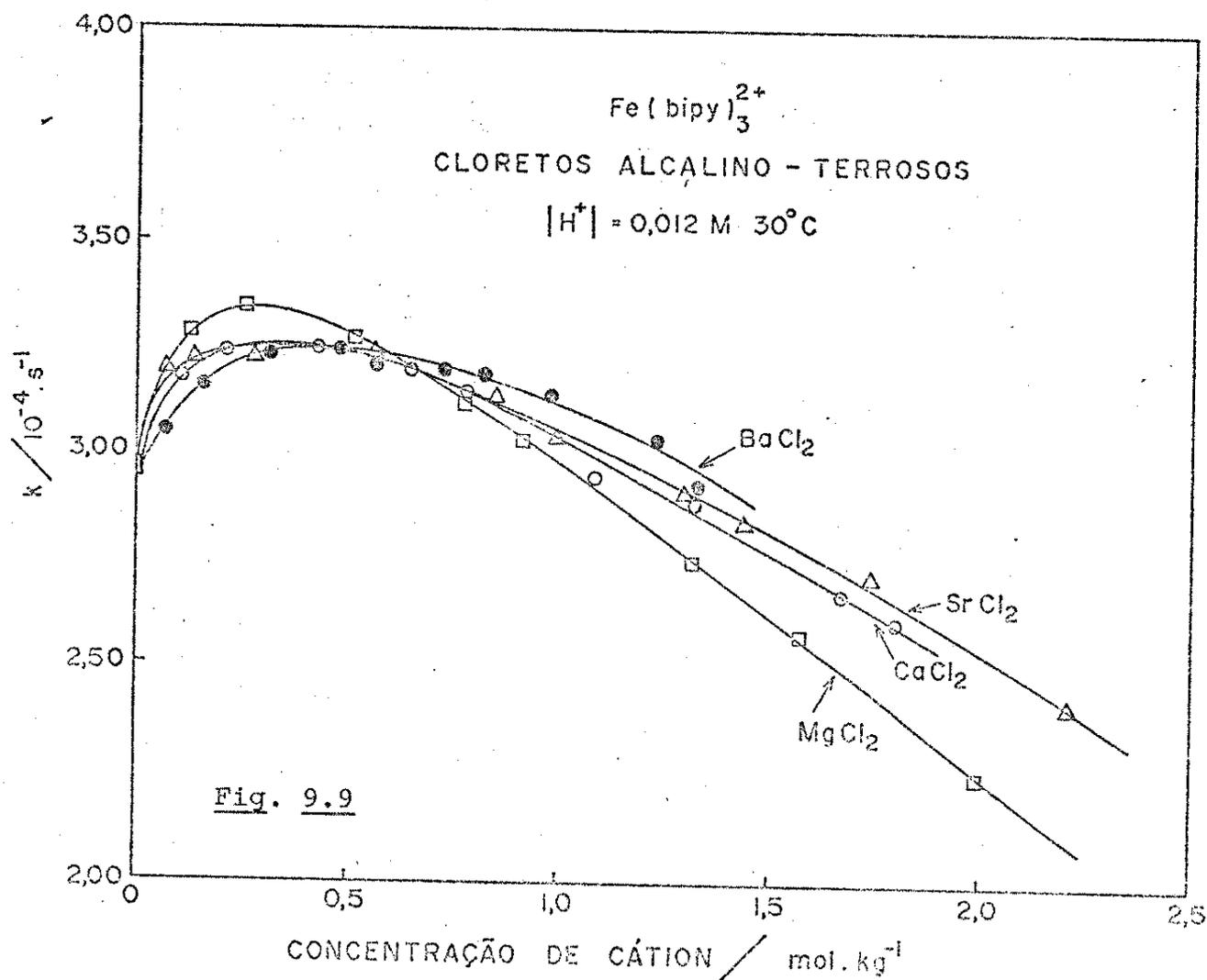
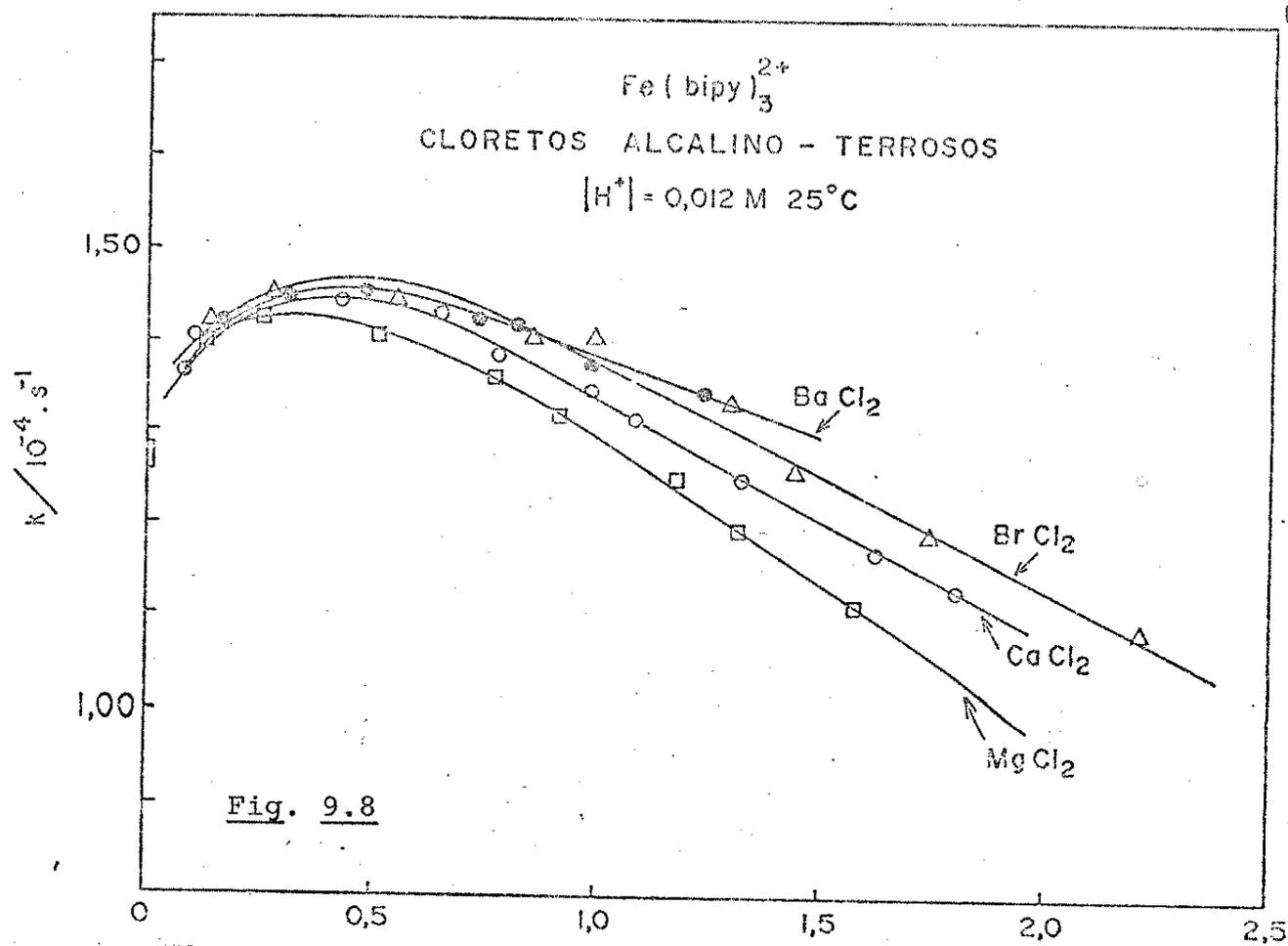
1	0	7,82	1,82	4,22	128,8
2	0,088	6,96	1,68	3,92	132,0
3	0,185	6,82	1,62	3,77	130,6
4	0,372	6,11	1,51	3,52	133,8
5	0,553	5,95	-	-	-
6	0,650	5,66	1,34	3,08	129,4
7	0,850	5,09	-	-	-
8	0,949	4,76	1,18	2,73	133,4
9	1,14	4,42	1,04	2,43	130,2
10	1,44	3,82	0,884	2,13	131,2
11	1,55	3,55	0,830	2,02	132,8

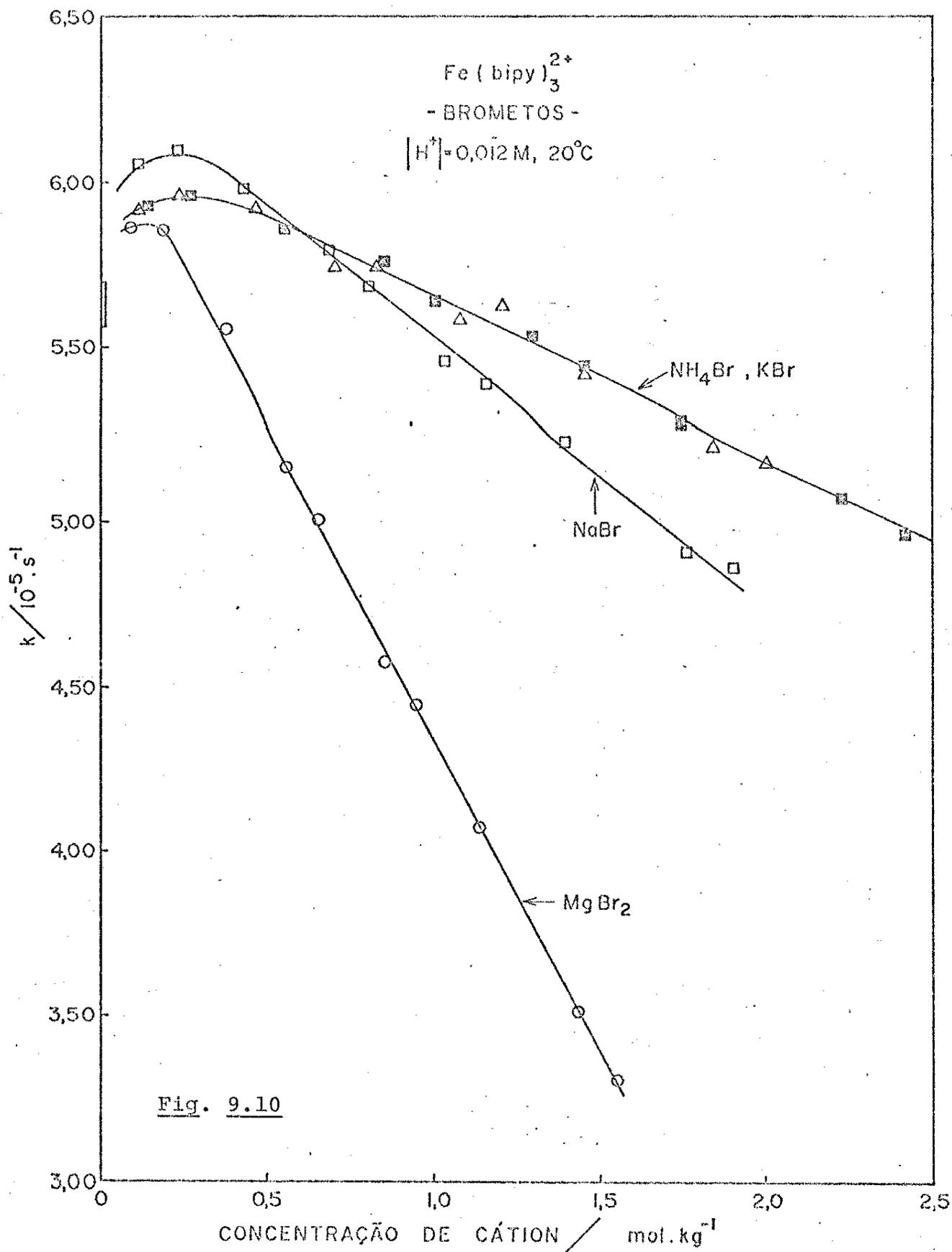


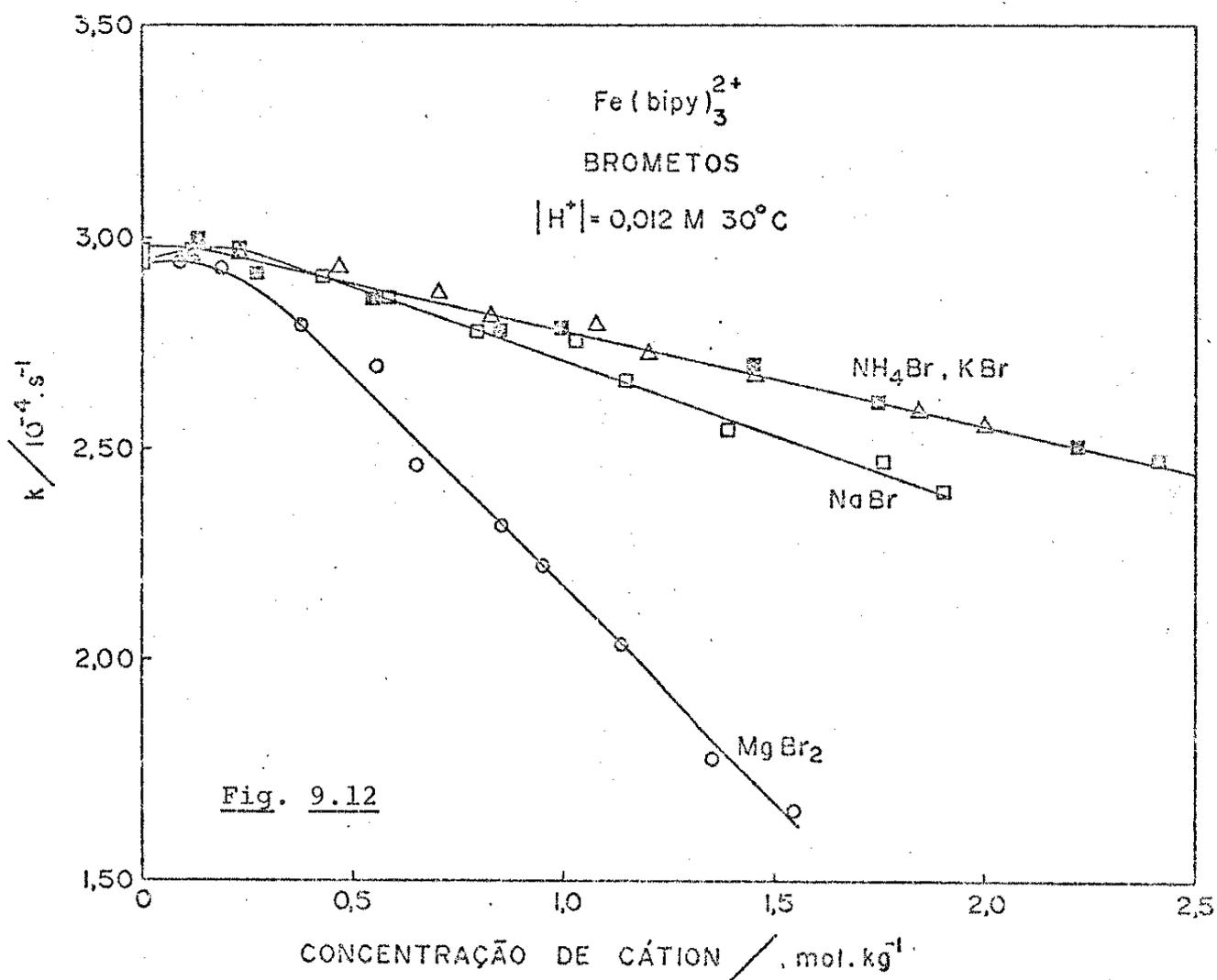
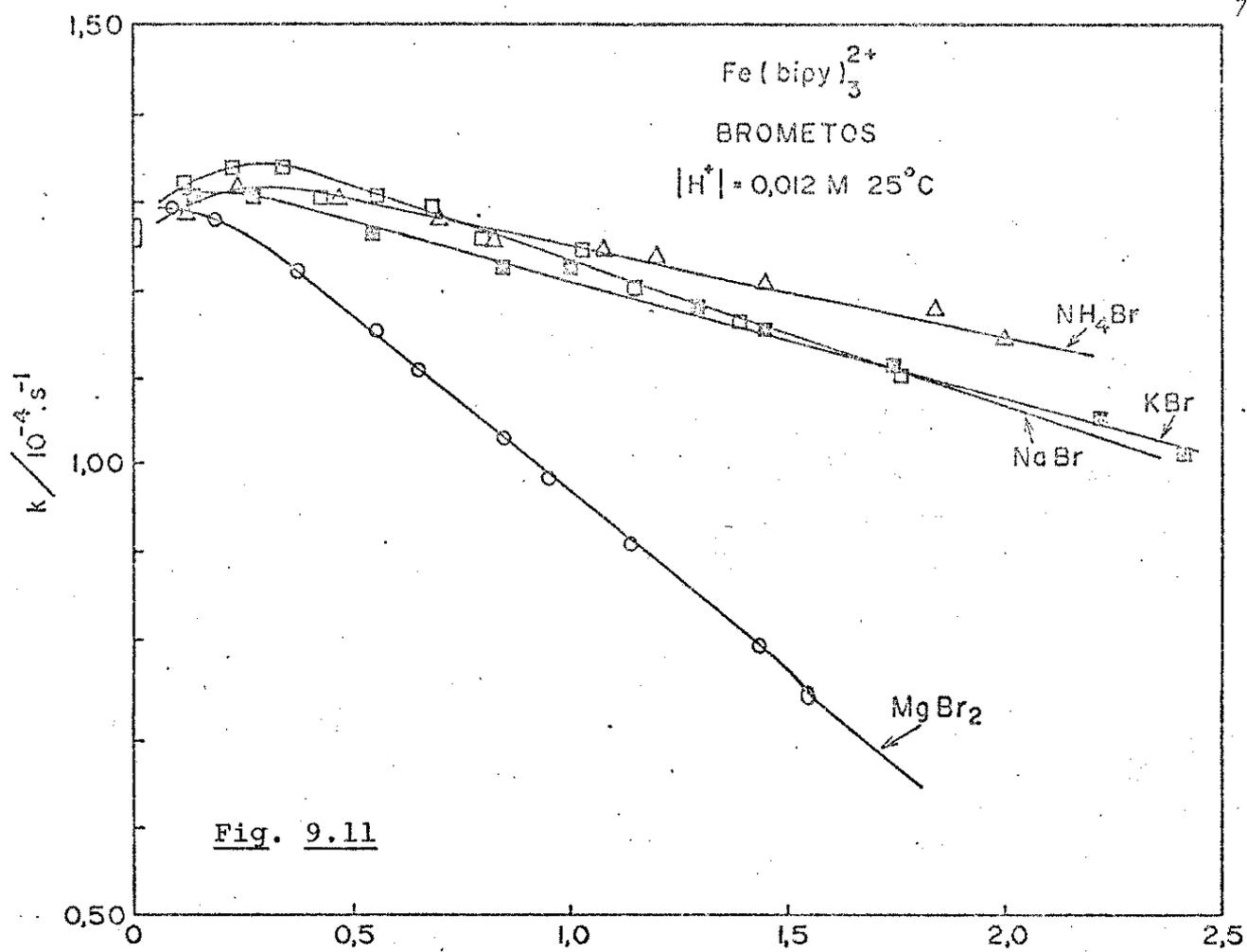


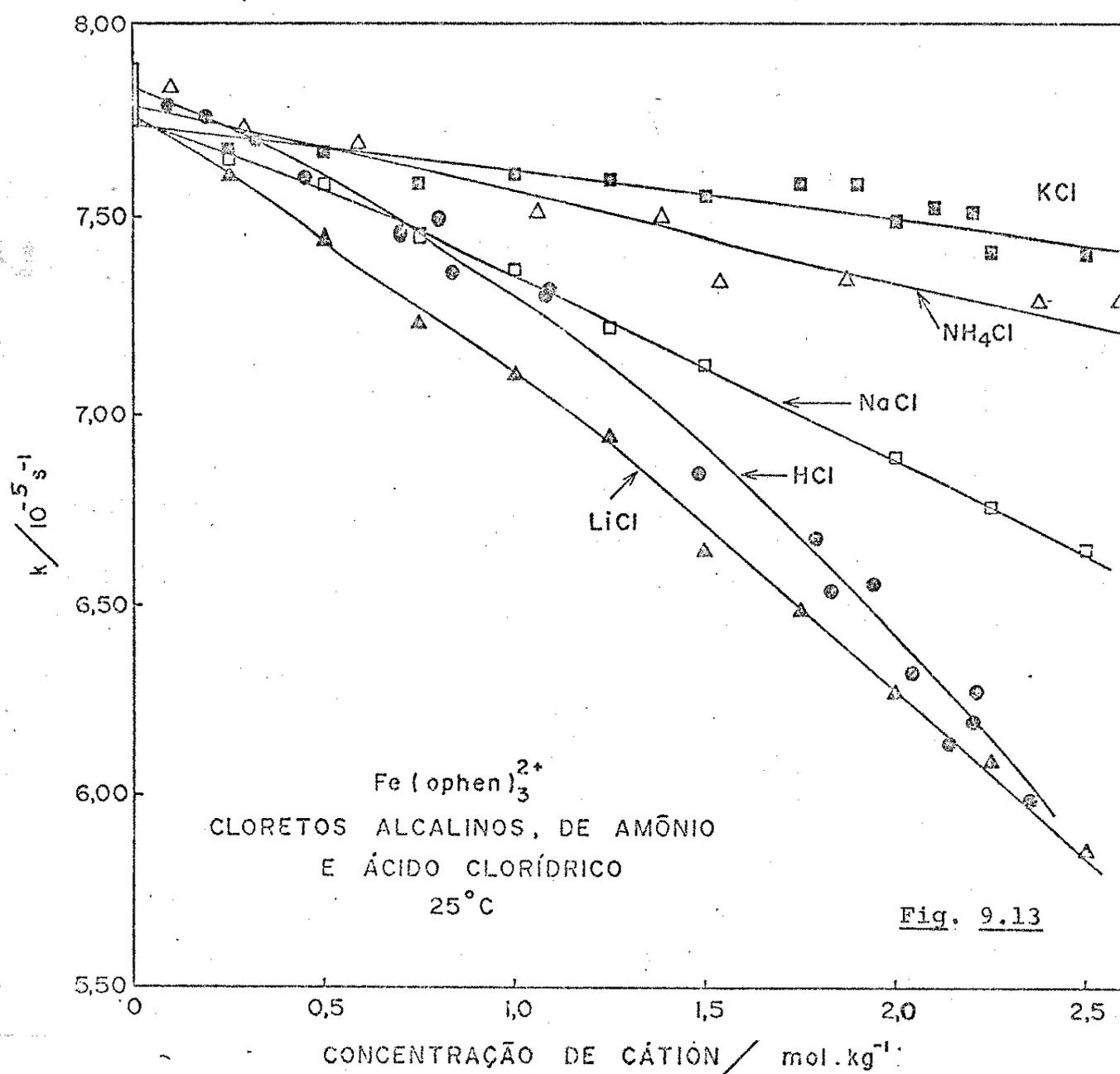


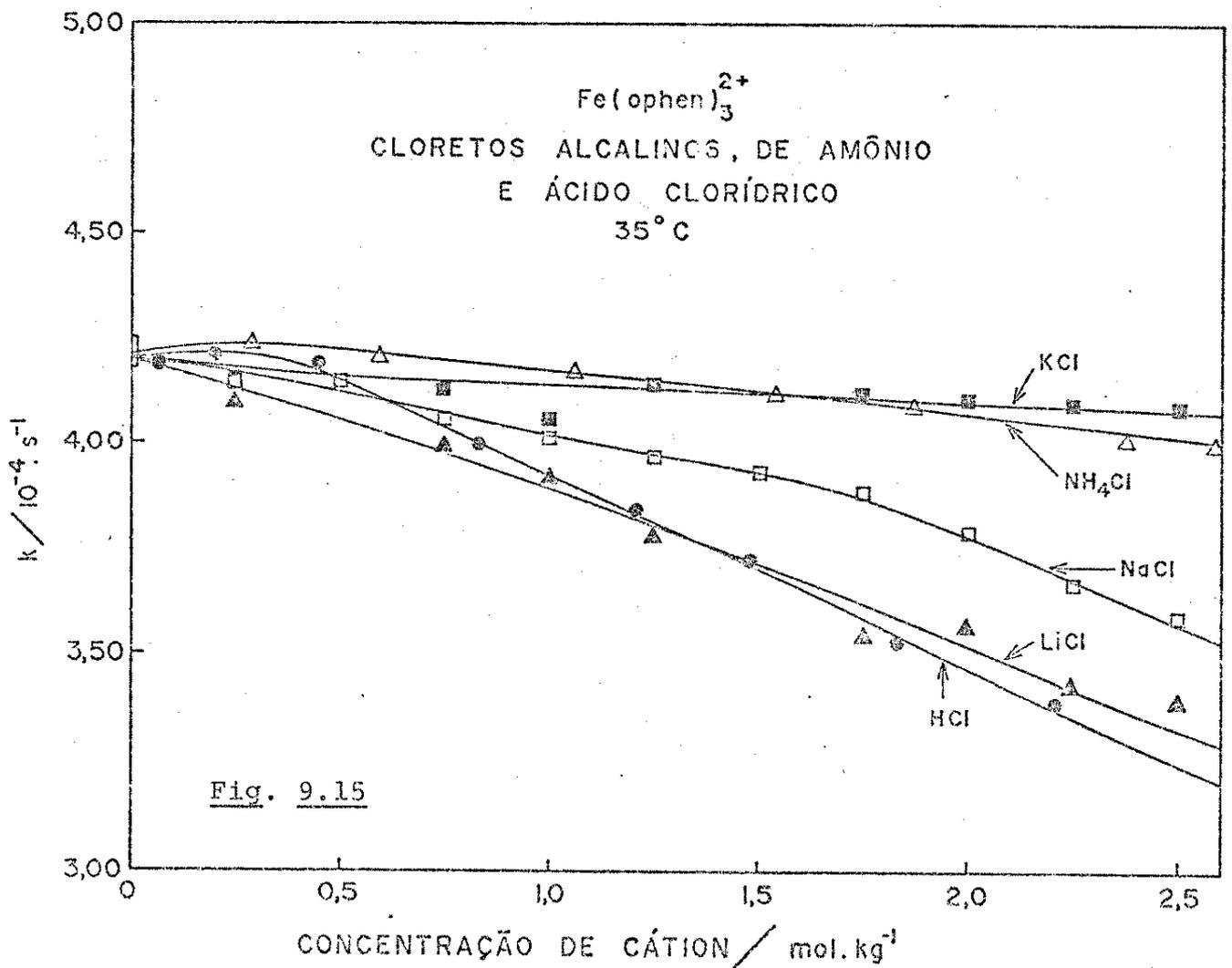
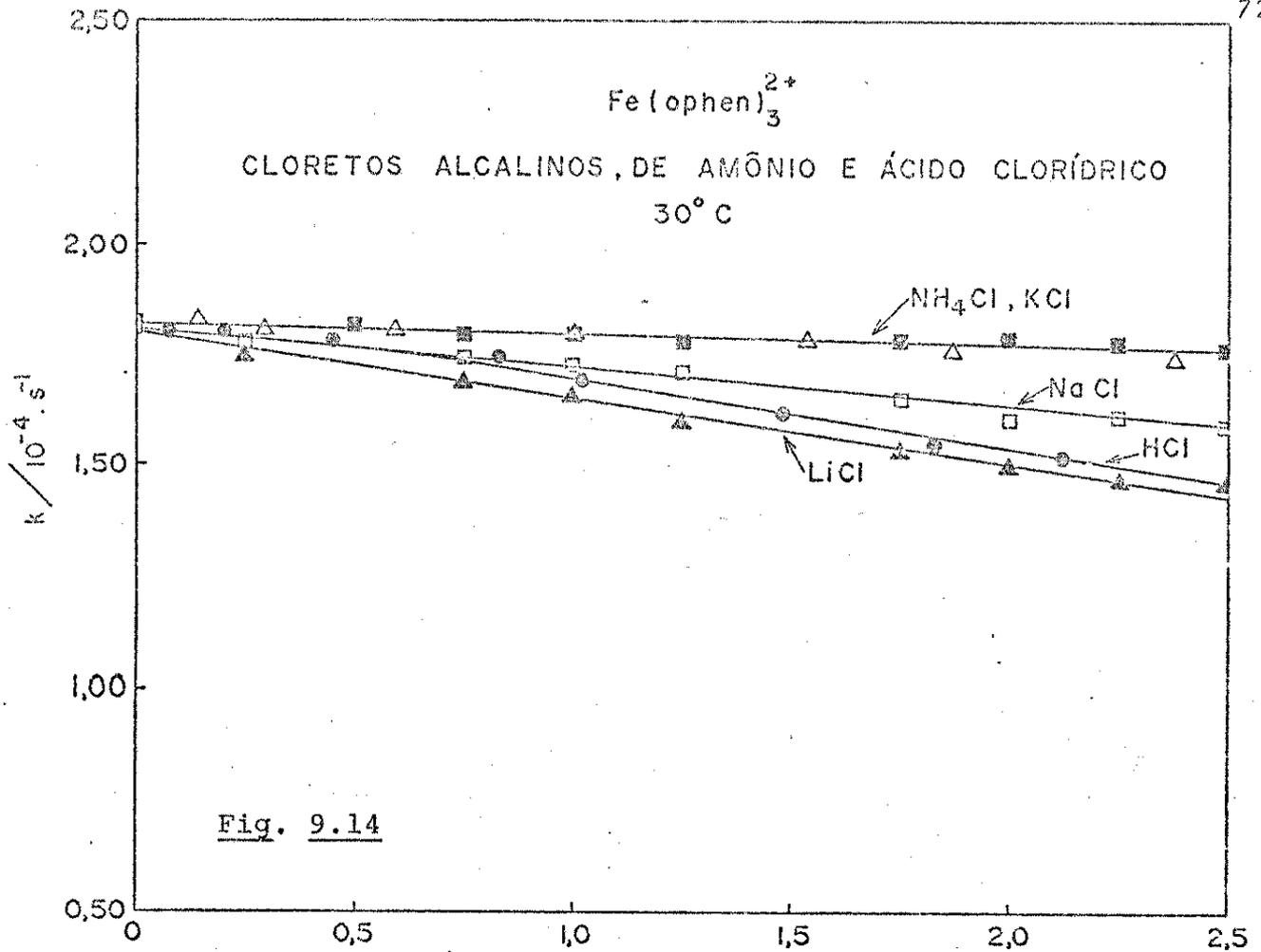


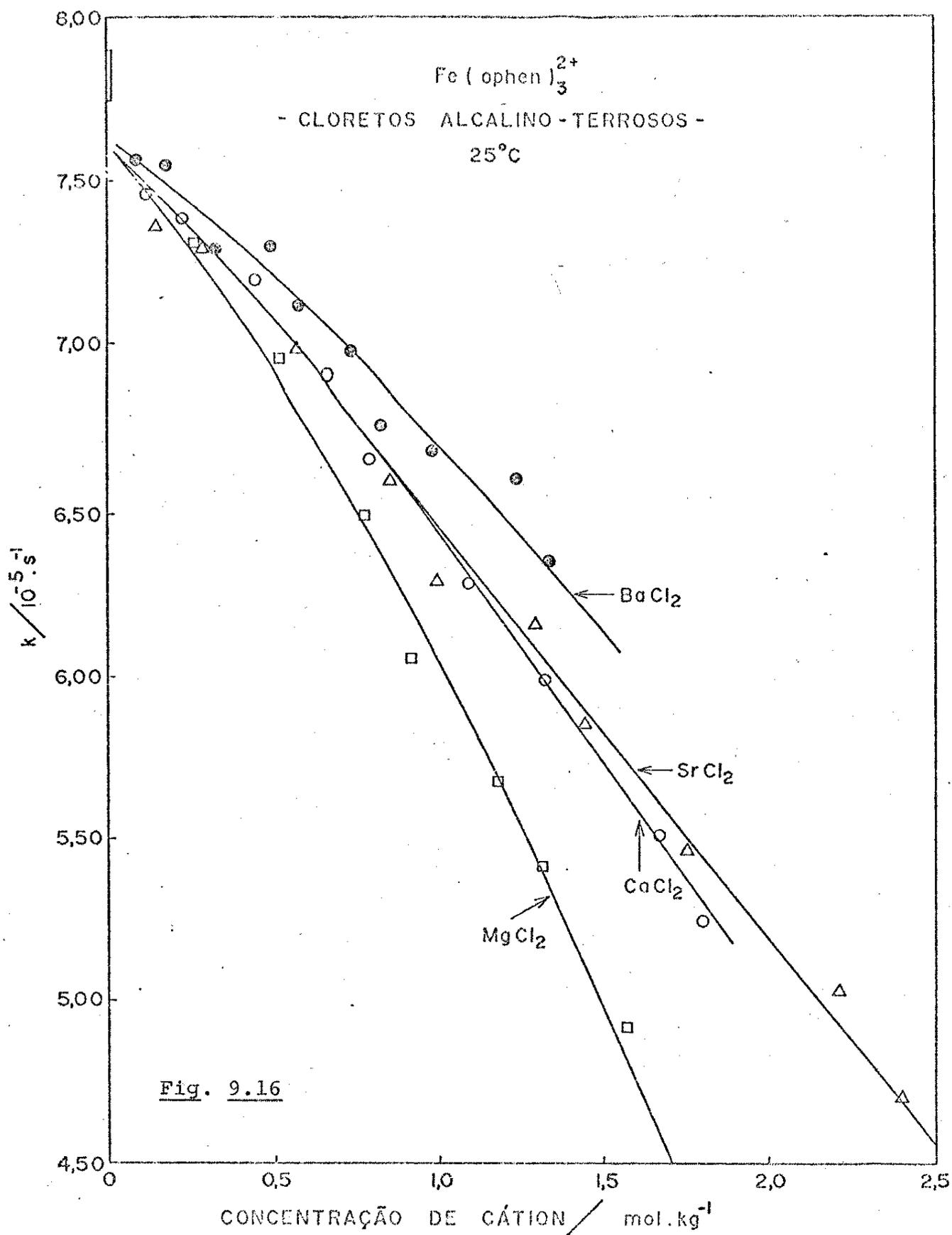


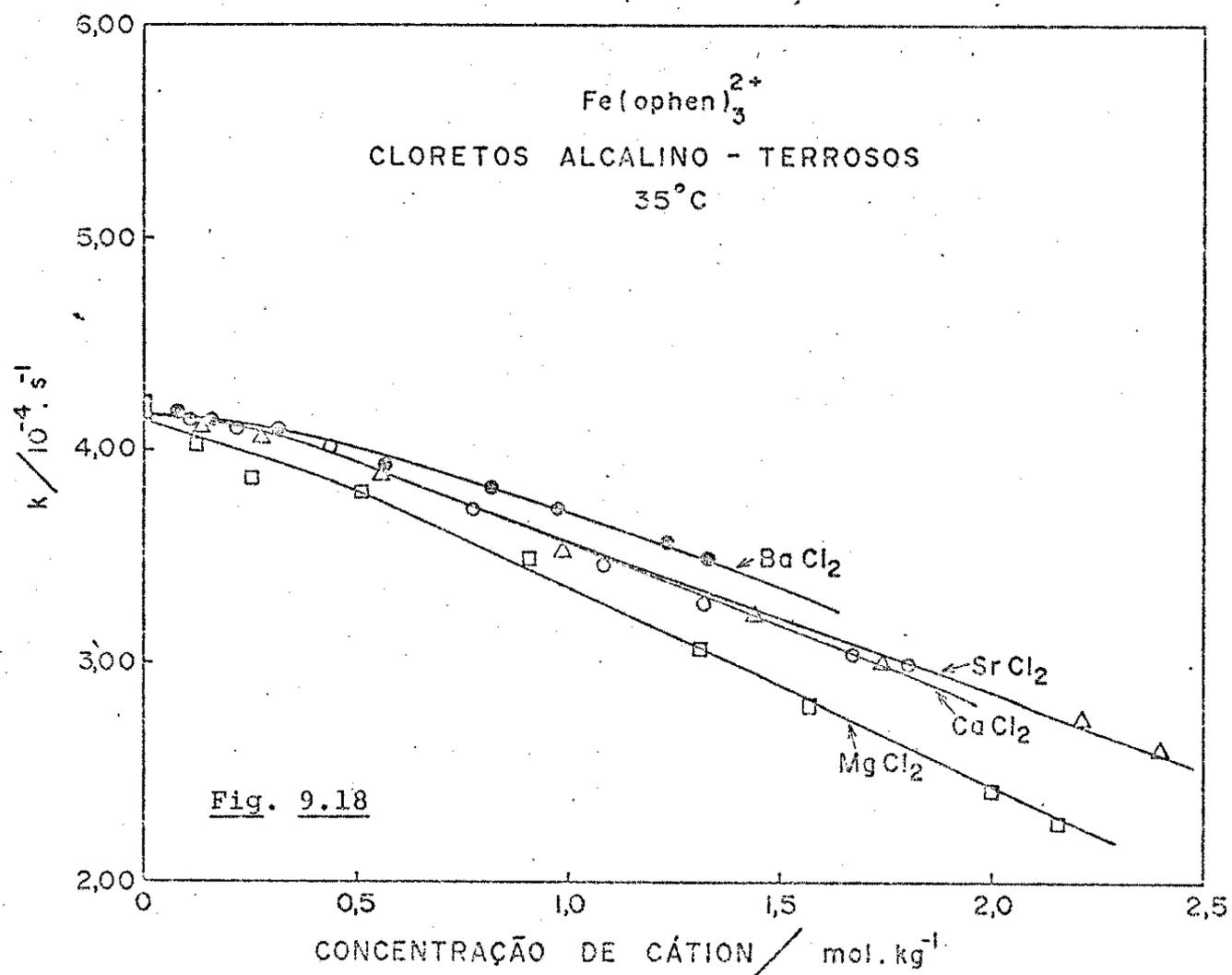
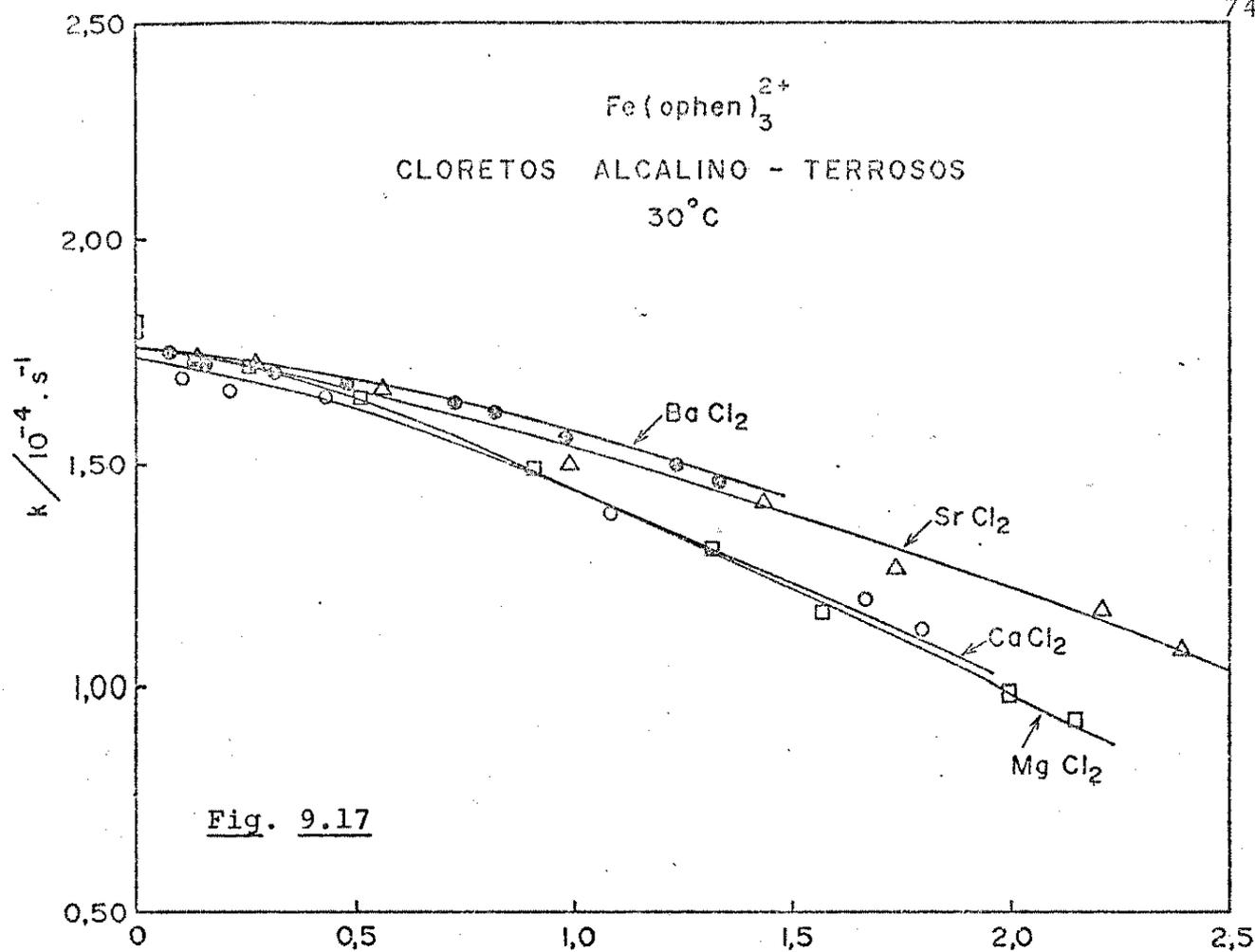


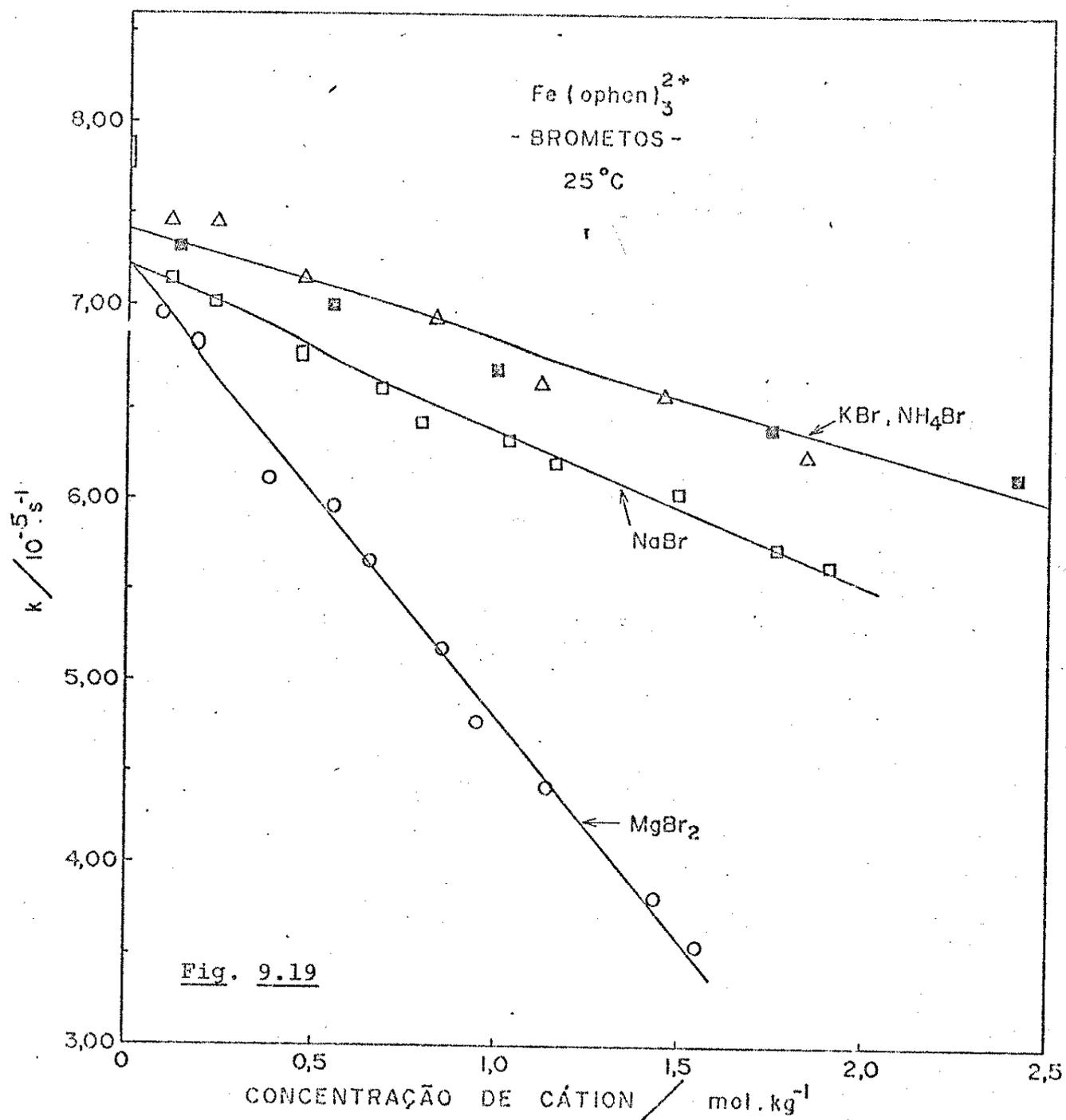


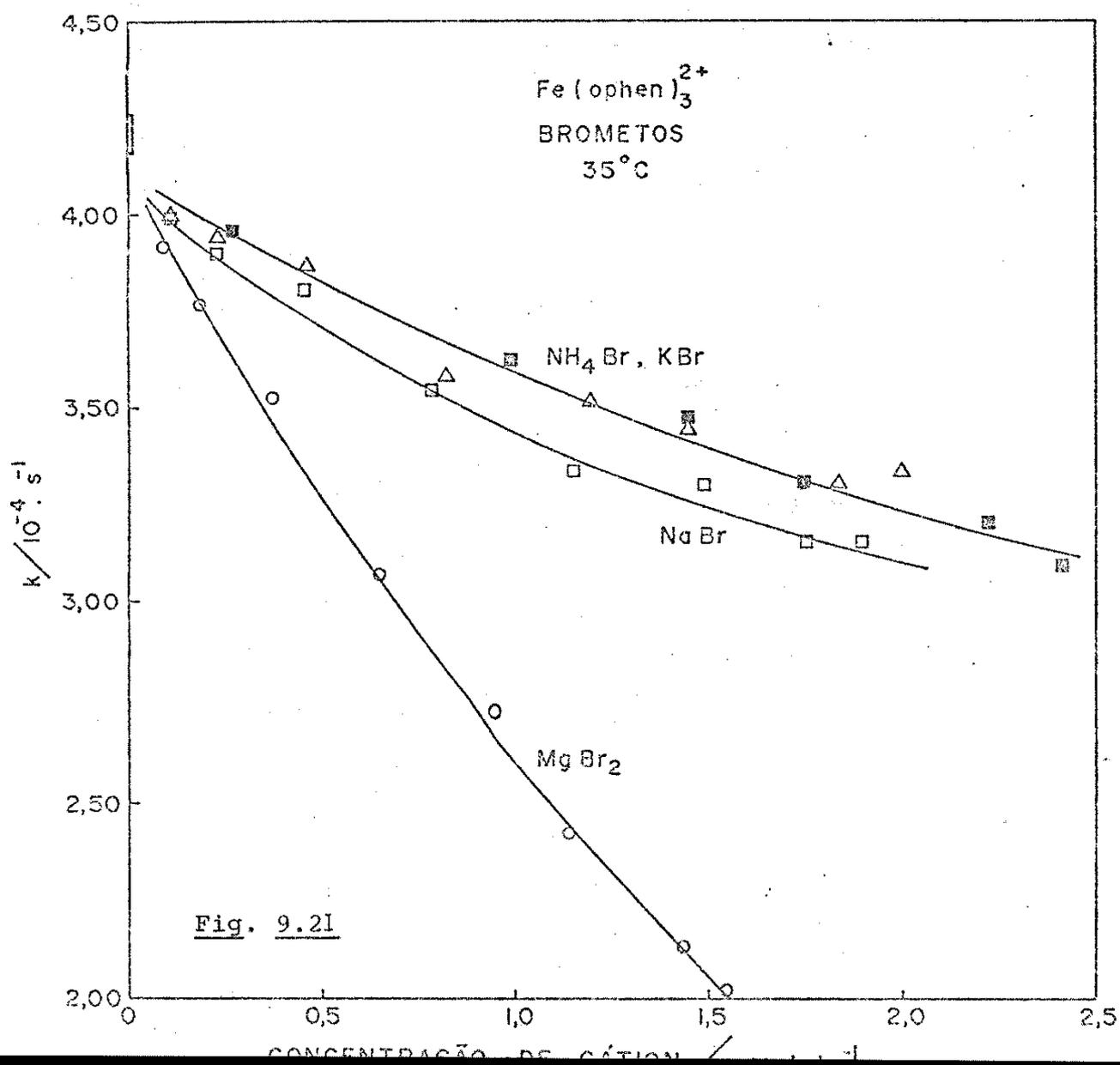
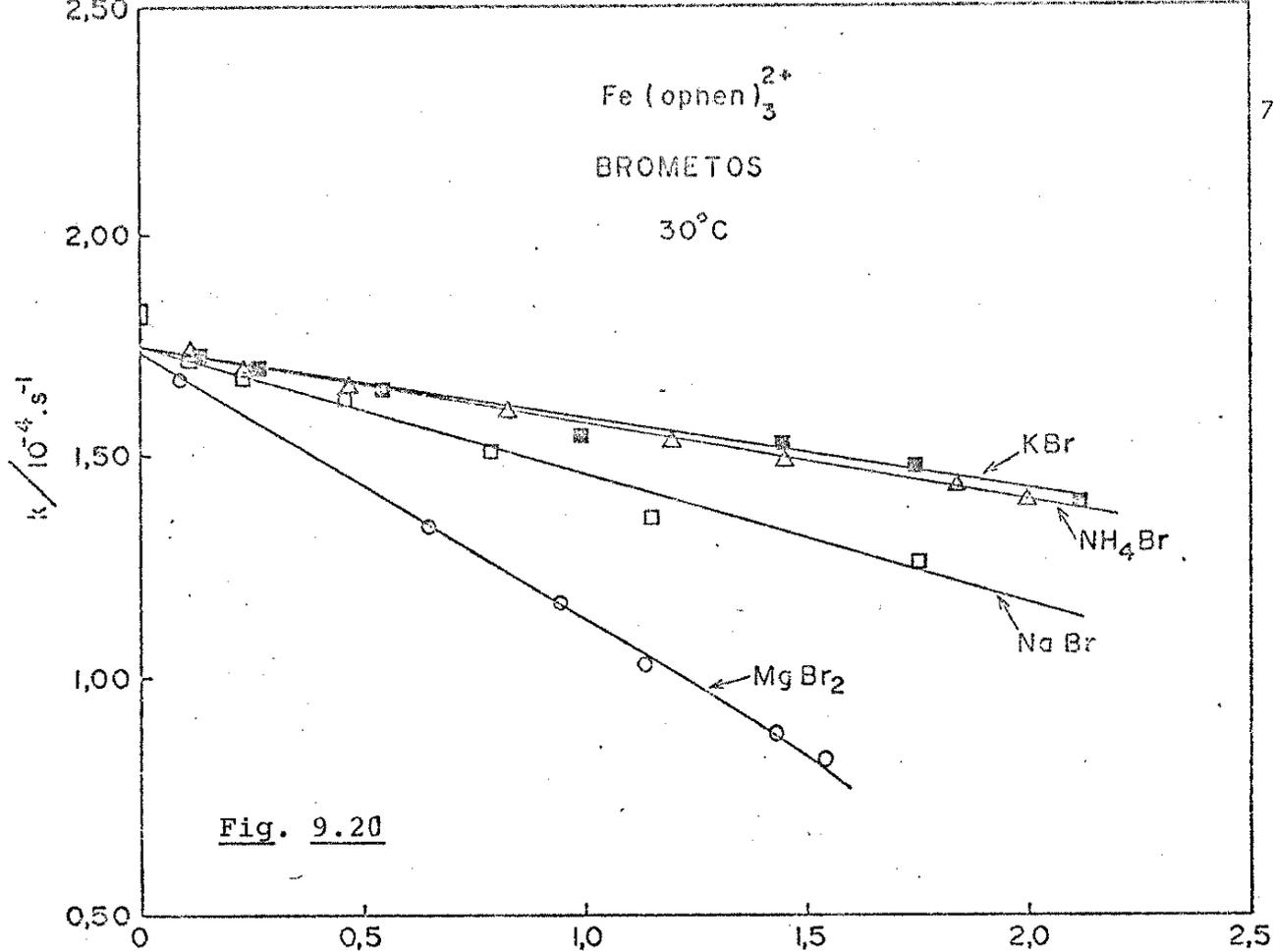












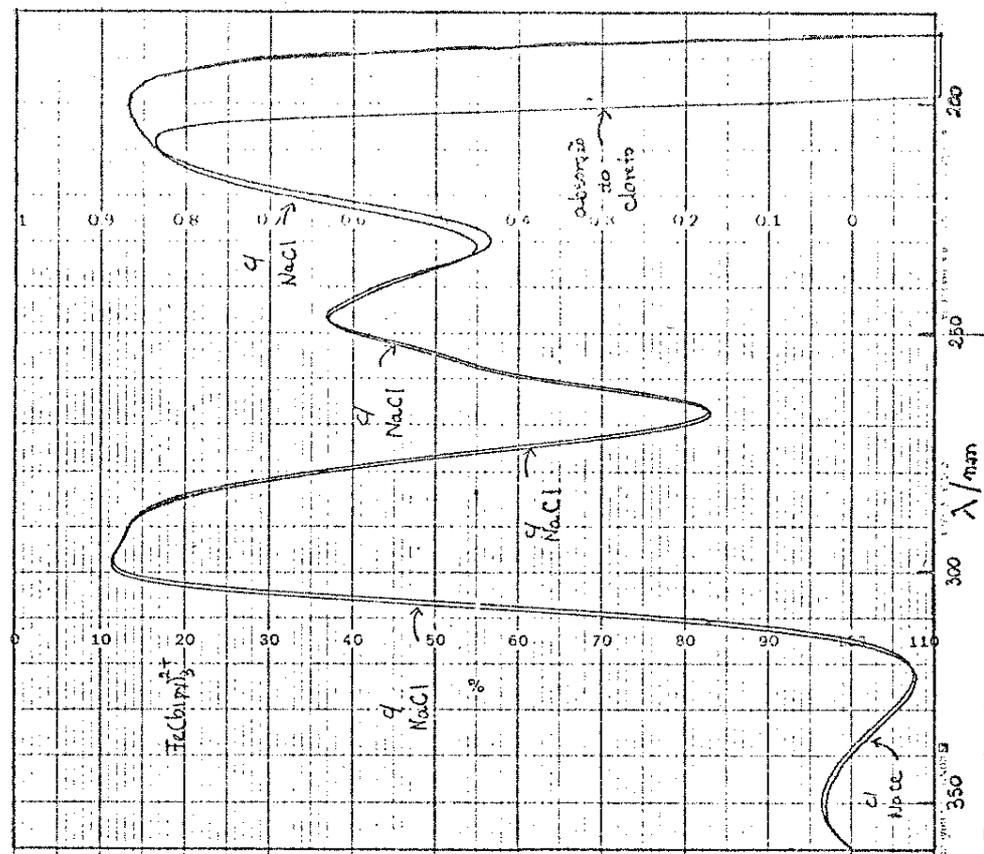


Fig. 9.23

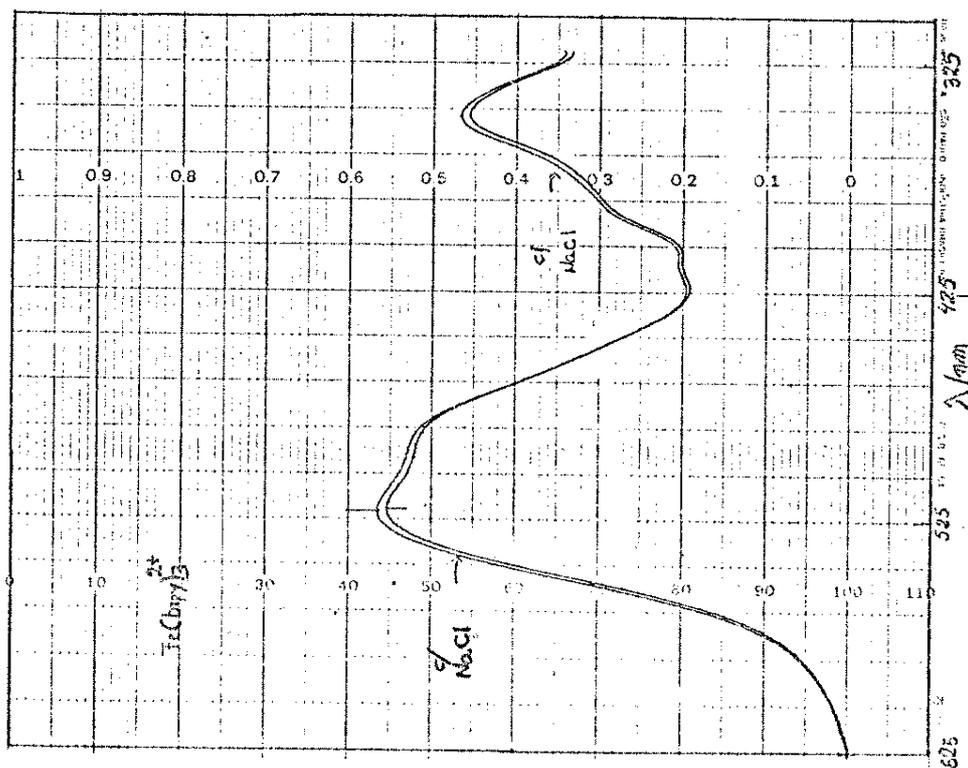


Fig. 9.22

Espectros no visível e ultravioleta de tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II) em solução aquosa e em solução aquosa 2,4 M em NaCl.

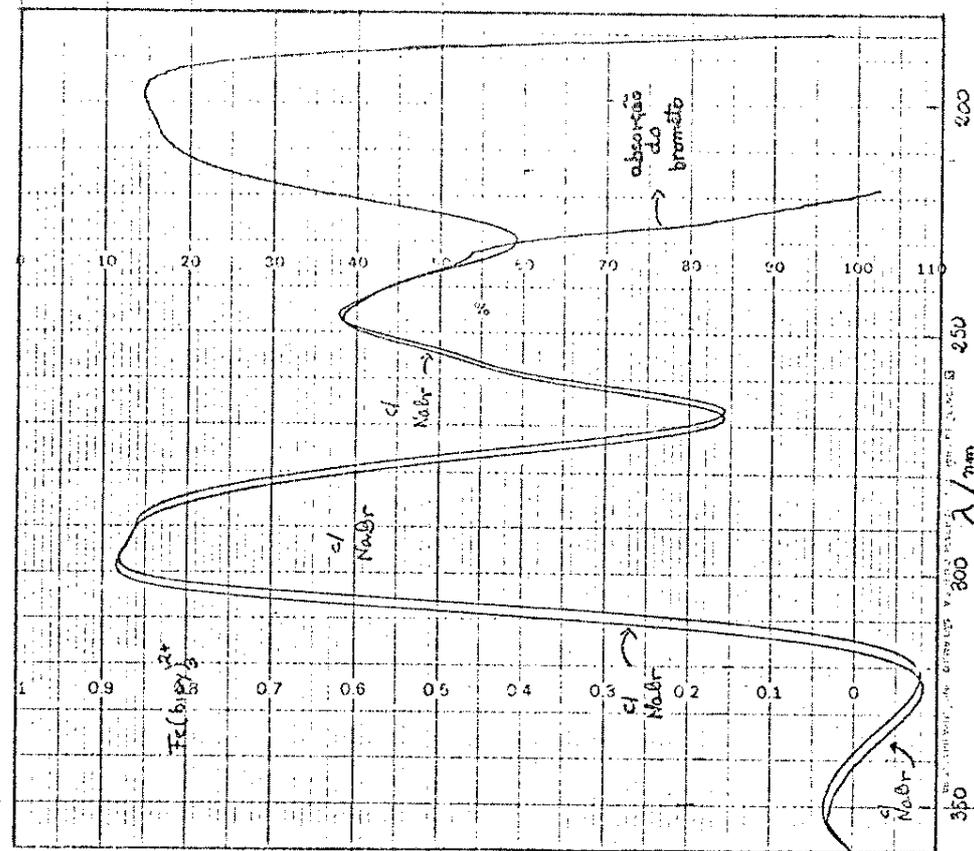


Fig. 9.25

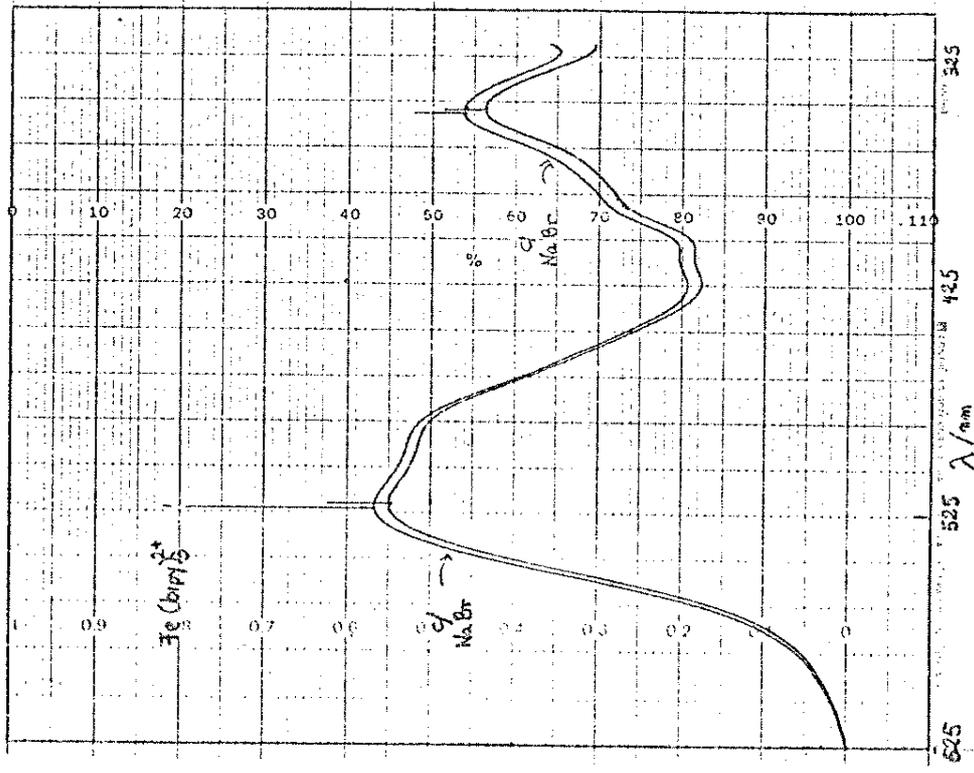


Fig. 9.24

Espectros no visível e ultravioleta de tris(2,2'-bipiridina)ferro(II) em solução aquosa e em solução aquosa 2,4 M em NaBr.

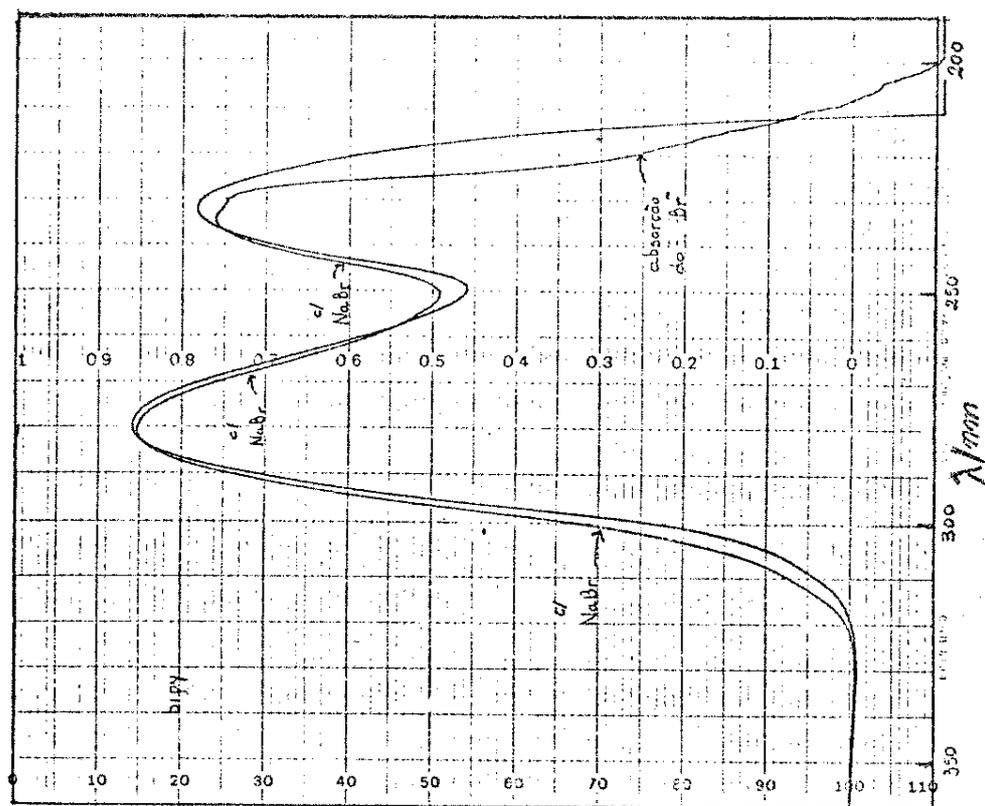


Fig. 9.26

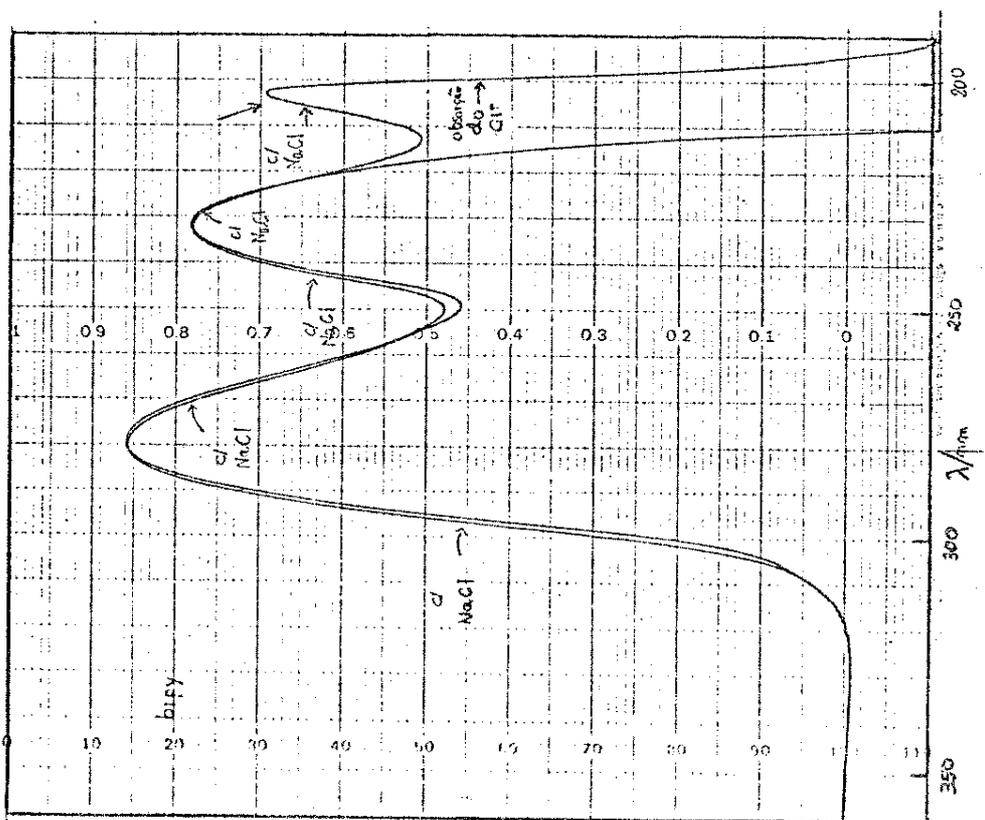


Fig. 9.27

Espectro ultravioleta de bipiridina em solução aquosa e em soluções aquosas 2,4 M em NaCl ou 2,4 M em NaBr.

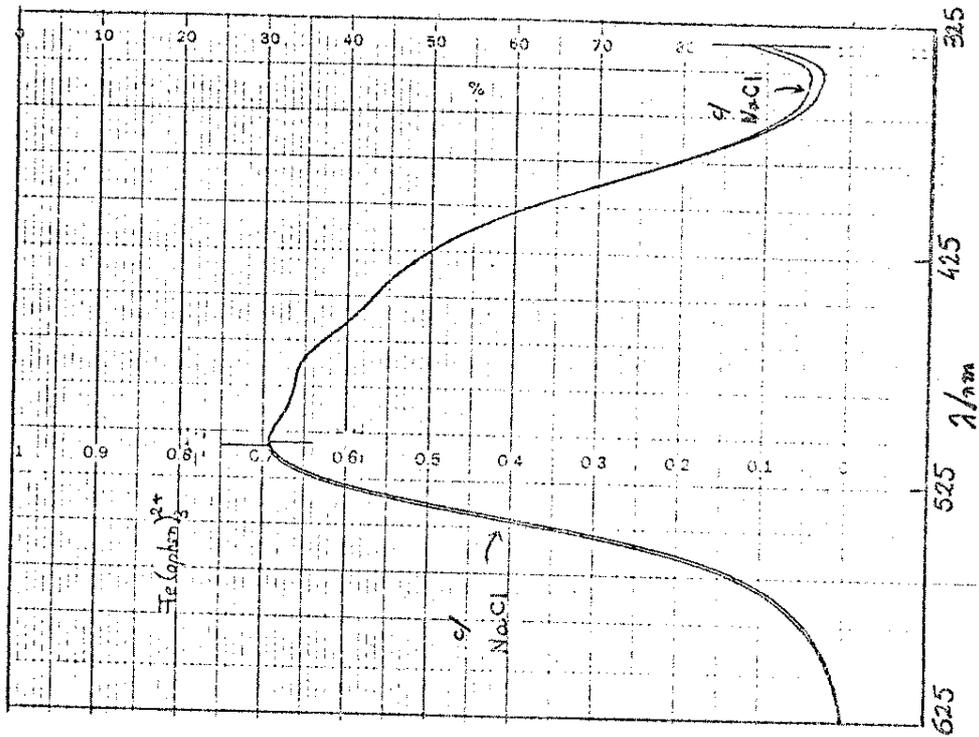


Fig. 9.28

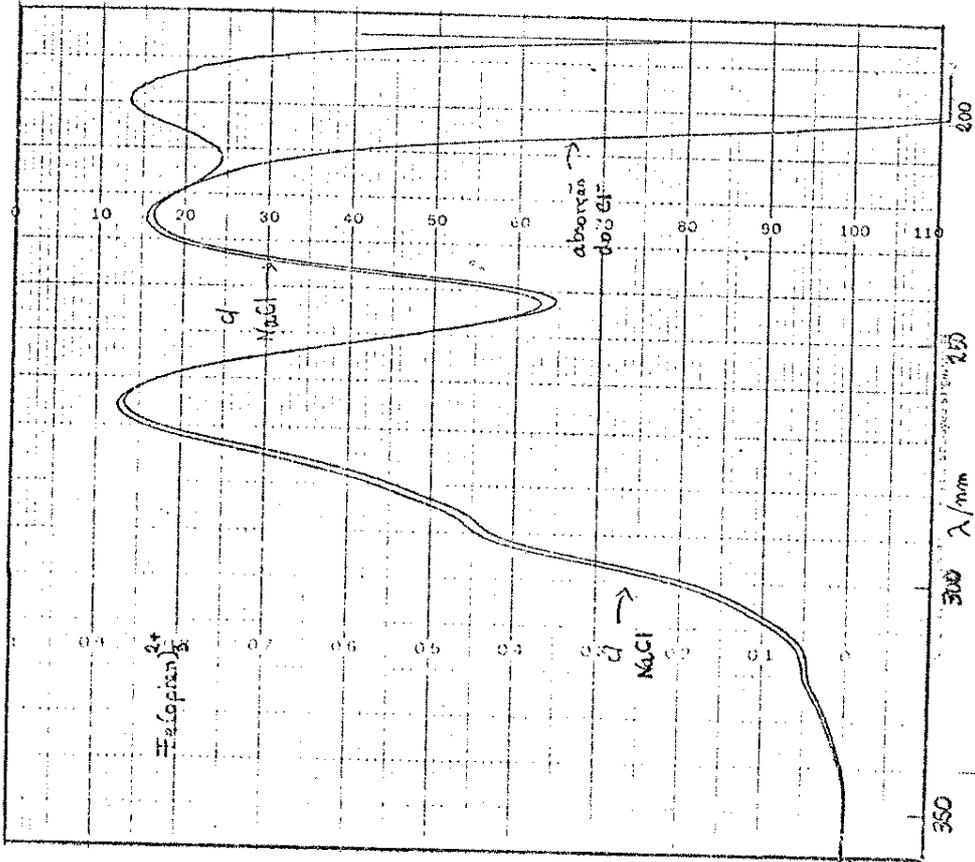


Fig. 9.29

Espectros visível e ultravioleta de tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II) em solução aquosa e em solução aquosa 2,4 M em NaCl.

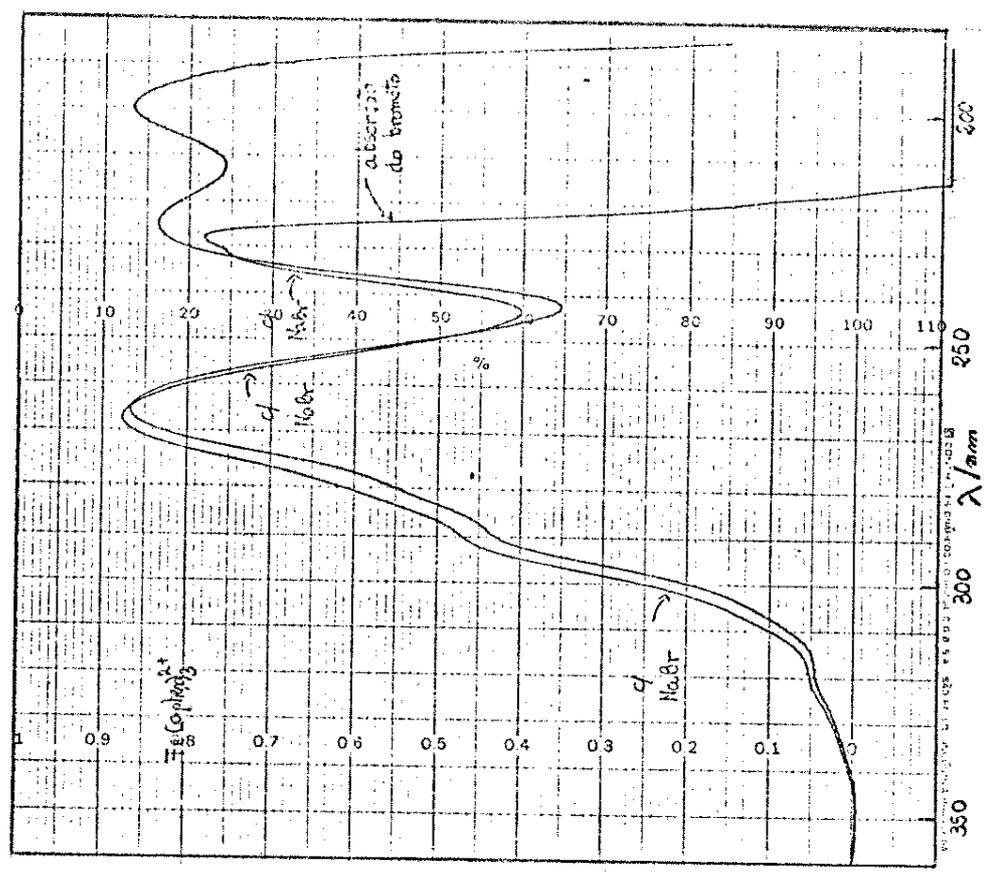


Fig. 9.31

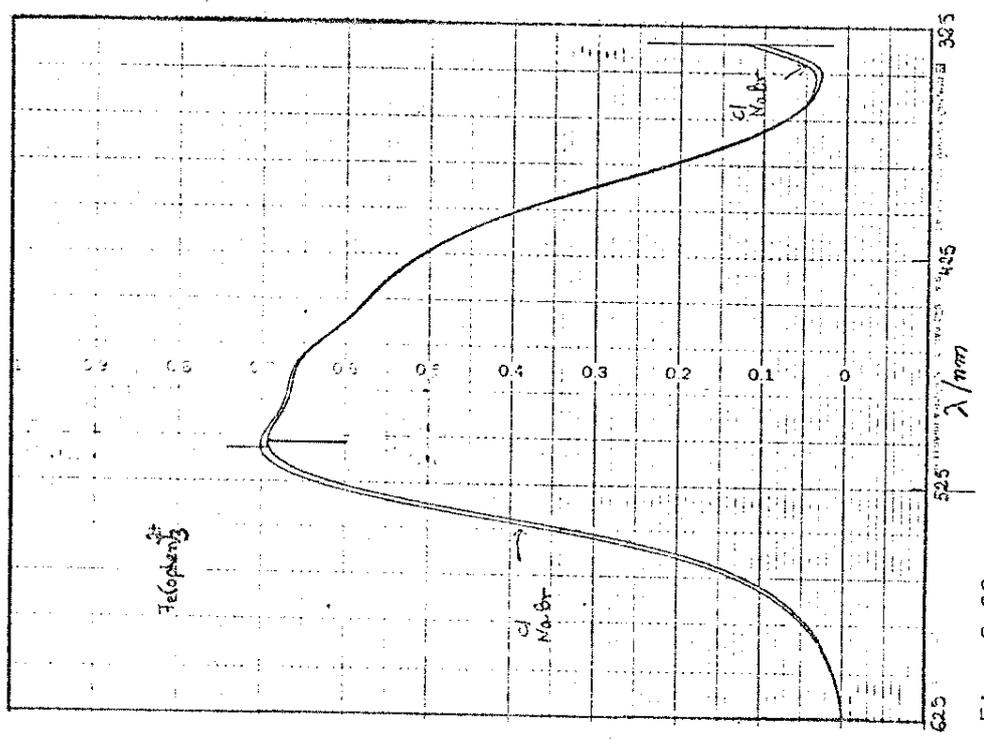


Fig. 9.30

Espectros visível e ultravioleta de tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II) em solução aquosa e em solução aquosa 2,4 M em NaBr.

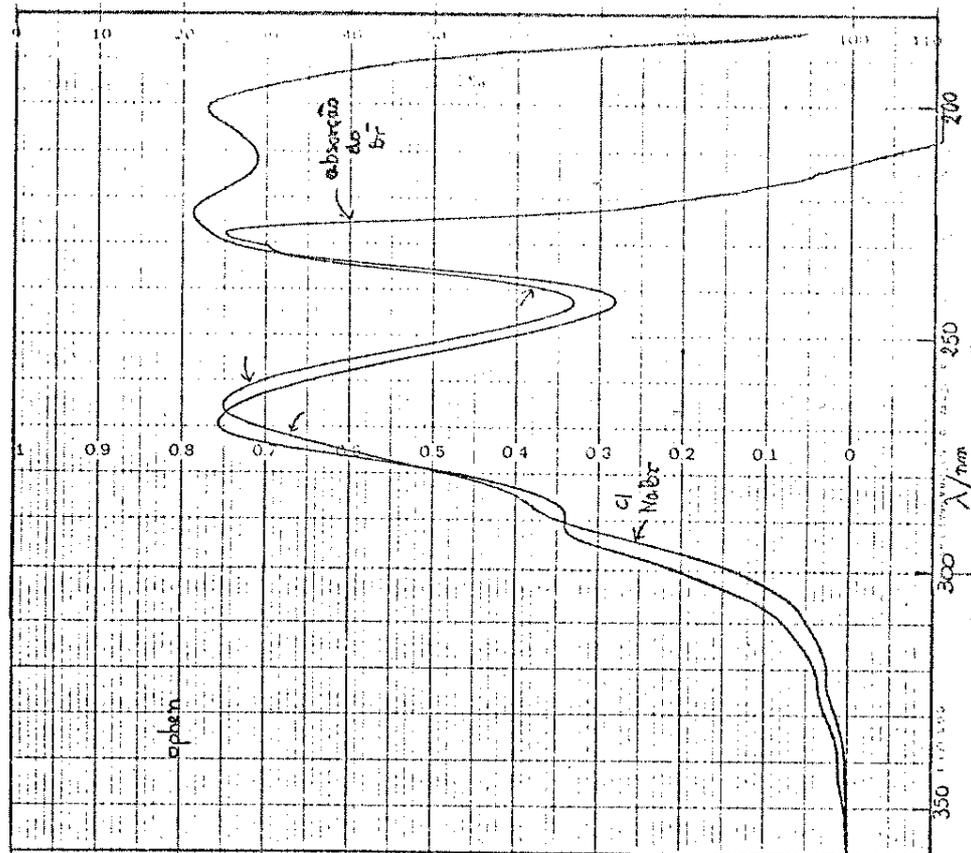


Fig. 9.33

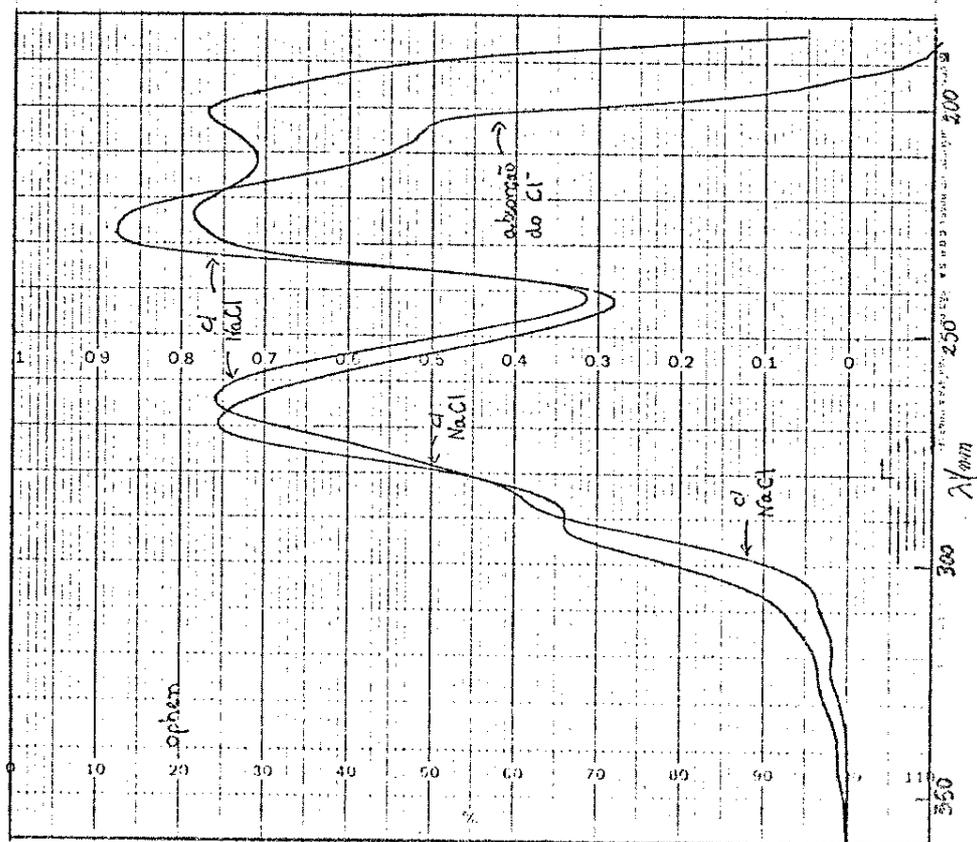


Fig. 9.32

Espectro ultravioleta de 1,10-fenantrolina em solução aquosa e em soluções equosas 2,4 M em NaCl ou 2,4 M em NaBr.

10. DISCUSSÃO

10.1. Introdução

Antes de, propriamente, discutirmos os resultados experimentais, achamos interessante fazer um breve histórico do trabalho, o que deve tornar mais clara a exposição a seguir.

Como já foi dito no capítulo 2, estávamos um pouco intrigados com as diferenças encontradas nos valores das constantes de dissociação ácida do complexo de 2,2'-bipiridina com ferro(II), em função do eletrólito suporte. Além disso, os dados de Dickens, Basolo e Neumann (23), sobre a dissociação do $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$, reforçavam ainda mais a nossa curiosidade. Com a leitura do trabalho de Berecz e Achs-Balla (36), sobre número de hidratação total, surgiu-nos a idéia de que a dissociação, deste tipo de complexos deveria estar associada com a hidratação dos ions presentes. Como estes autores sugerem números de hidratação que correspondem ao total de moléculas de água associadas à sais em solução aquosa, pensamos que estes dados seriam ideais para as nossas verificações. Em outras palavras, se a água não associada fosse realmente responsável pela dissociação dos complexos, poderíamos, pelos dados de Berecz e Achs-Balla, calcular a quantidade de "água livre", em soluções de eletrólitos. Por outro lado, em concentrações suficientemente elevadas de sais, os complexos não dissociariam ou, talvez, o fariam muito lentamente. Realmente, verificamos a diminuição dos valores das constantes de dissociação, em presença de sais, para o complexo $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$, com o qual iniciamos os trabalhos. No entanto, não foi possível correlacionar as constantes de dissociação com a quantidade de "água livre". Isto, ao nosso ver, é devido ao fato da idéia de "água livre" depender do sistema em estudo

e não ser possível saber a partir de que camada de hidratação, dos cátions e ânions, a água pode ser assim considerada. Resolvemos então, pensar às avessas, ou seja, a capacidade do sal em diminuir a velocidade de dissociação deveria estar relacionada com a sua solvatação. Em outras palavras, quanto mais solvatado o sal maior é o efeito porque diminui mais a "água disponível" para a dissociação. Não nos preocupamos em determinar esta "água disponível", mas apenas consideramos os números de hidratação, que refletem a situação desta. Por outro lado, imaginamos que um parâmetro interessante para tentar correlacionar com os números de hidratação, seria o valor absoluto da tangente da curva da constante de dissociação versus a molalidade do sal presente. A tangente foi escolhida pois traduz o comportamento da constante de dissociação ao longo das concentrações (considerando a "quasi-reta" como reta), representando a efetividade do sal em retardar o processo dissociativo. Representamos esta "efetividade" pelo símbolo ϵ (épsilon). Mais tarde optamos por $\epsilon' = \epsilon/k_0$, onde k_0 é a constante de dissociação para molalidade zero do sal. Neste trabalho usaremos sempre ϵ' , que chamaremos de constante de retardamento, cujos valores podem ser vistos na tabela 10.1, embora, originalmente tenhamos utilizado ϵ .

Escolhemos a molalidade, como unidade de concentração, porque assim manteríamos fixo o número de moles de água, além da vantagem que esta unidade apresenta de ser independente da temperatura.

Realizamos, inicialmente, as experiências à 25°C para o complexo $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ em presença de concentração constante de HCl (0,048 M) e de várias concentrações de LiCl, NaCl e KCl (0 à 2,5m). Ao construir o gráfico de ϵ em função dos números de hidratação correspondentes obtivemos uma reta semelhante à apresentada na fi-

Tabela 10.1. Valores da constante de retardamento $\epsilon'/10^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ complexo $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$

Eletrólito	25°C	30°C	35°C	Média ϵ'	σ
	ϵ'_{25}	ϵ'_{30}	ϵ'_{35}		
HCl	10,4	$5,56 \times 10^2$ 7,8	9,1	9,1	1,3
LiCl	10,0	5,35	8,5	8,8	1,0
NaCl	5,9	3,15	5,2	5,6	0,4
KCl	1,0	0,53	1,0	0,8	0,1
NH_4Cl	2,3	1,23	1,8	2,2	0,2
NaBr	12,2	6,52	15,8	12,4	2,0
KBr	8,0	4,28	8,5	9,6	0,8
NH_4Br	10,0	5,35	10,0	9,8	0,1
MgCl_2	22,9	12,25	22,8	20,7	1,2
CaCl_2	17,1	9,14	19,8	16,9	1,6
SrCl_2	15,9	8,50	16,7	15,7	0,5
BaCl_2	13,0	6,95	13,2	12,7	0,3
MgBr_2	32,3	17,27	33,6	32,5	0,2

σ = desvio padrão da média.

figura 10.1. Fazendo as experiências em presença de HCl, MgCl_2 e CaCl_2 verificamos que os valores de ϵ correspondentes se deslocavam bastante da reta. Porém, considerando que o magnésio e o cálcio são bivalentes e o ácido clorídrico fornece prótons à solução, resolvemos prosseguir com o trabalho.

Berez e Achs-Balla não ofereciam dados de outros cloretos bivalentes e nem conseguimos encontrar outras informações na literatura, sobre número total de hidratação. Contudo, se havíamos conseguido uma certa correlação com o número de hidratação total, supusemos que deveríamos obter o mesmo com os valores correspondentes à primeira camada de hidratação, que são mais abundantes na literatura. Assim, usando os dados de raio de hidratação fornecidos por Nigthingale (97) (ver figura 10.2) encontramos uma boa correla

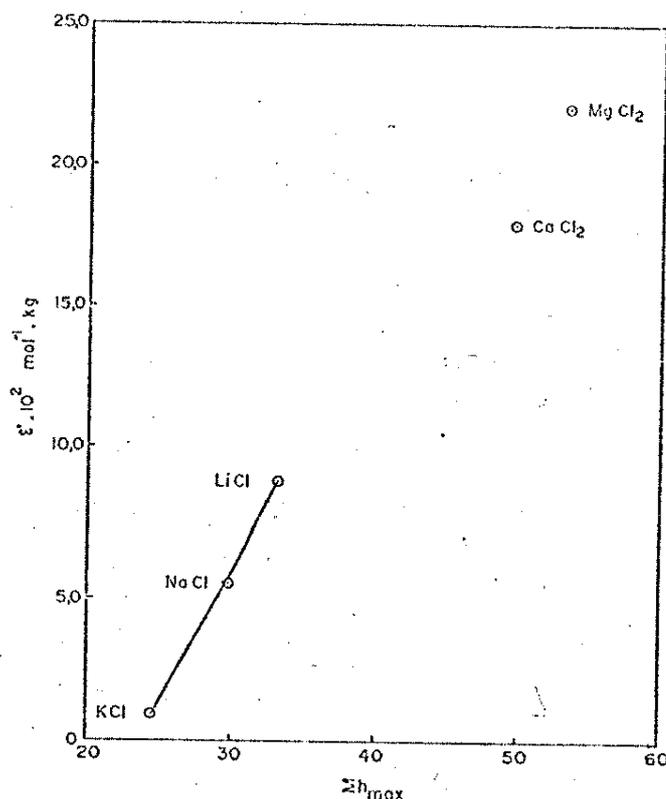


Fig. 10.1. ϵ' em função do número de hidratação máxima do sal.

ção. Cumpre destacar que, como estávamos usando apenas cloretos, supusemos constante o efeito deste ânion. Fizemos, a seguir, experiências com SrCl_2 encontrando uma boa correlação para os cátions bivalentes. Estimamos, então, o valor do parâmetro ϵ para o bário, que concordou muito bem com o obtido experimentalmente. Passamos, assim, para o cloreto de amônio e, depois, para brometos de sódio, potássio, magnésio e amônio para verificarmos o efeito de ânion. Além disso, realizamos as mesmas experiências, com exceção das soluções de HCl, para o complexo tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II), que se comportou de modo diferente e com o qual não tentamos nenhuma correlação.

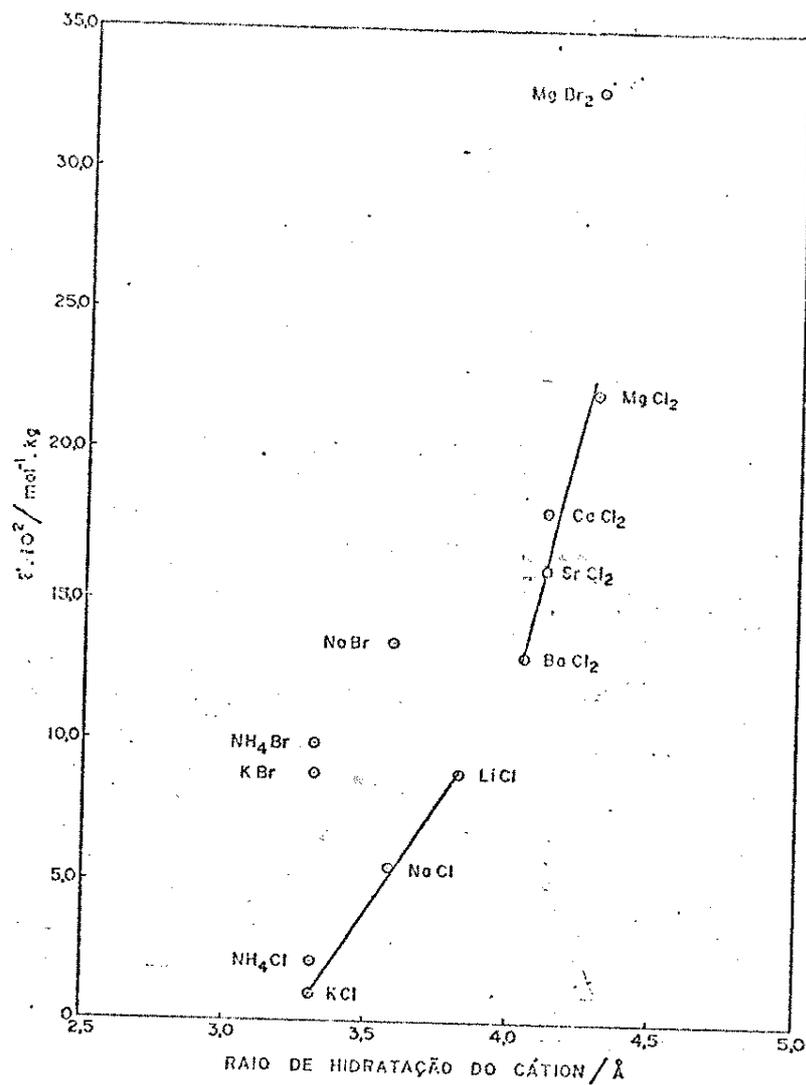


Fig. 10.2. ϵ' em função do raio de hidratação do cátion. Dados da referência 97.

O sucesso alcançado em correlacionar ϵ com os raios de hidratação dos cátions levou-nos a tentar o mesmo com os raios cristalográficos destes, o que deu ótimos resultados (figura 10.3). Estes resultados permitem obter uma equação geral onde a constante de velocidade é relacionada com o raio cristalográfico e a carga do cátion (equação 10.1). O mesmo poderia ser feito utilizando outros parâmetros.

$$k = k_0 [1 - (\epsilon'_0 \cdot z - \alpha \cdot r) c]$$

(Equação 10.1)

k = constante de dissociação observada.

k_0 = constante de dissociação em concentração zero de sal.

$\epsilon'_0 z$ = coeficiente linear da curva de ϵ' versus raio cristalográfico.

z = carga do cátion.

α = valor absoluto do coeficiente angular da curva de ϵ' versus raio cristalográfico.

r = raio cristalográfico.

c = concentração molal do cátion.

$$\epsilon'_0 z - \alpha r = \epsilon'$$

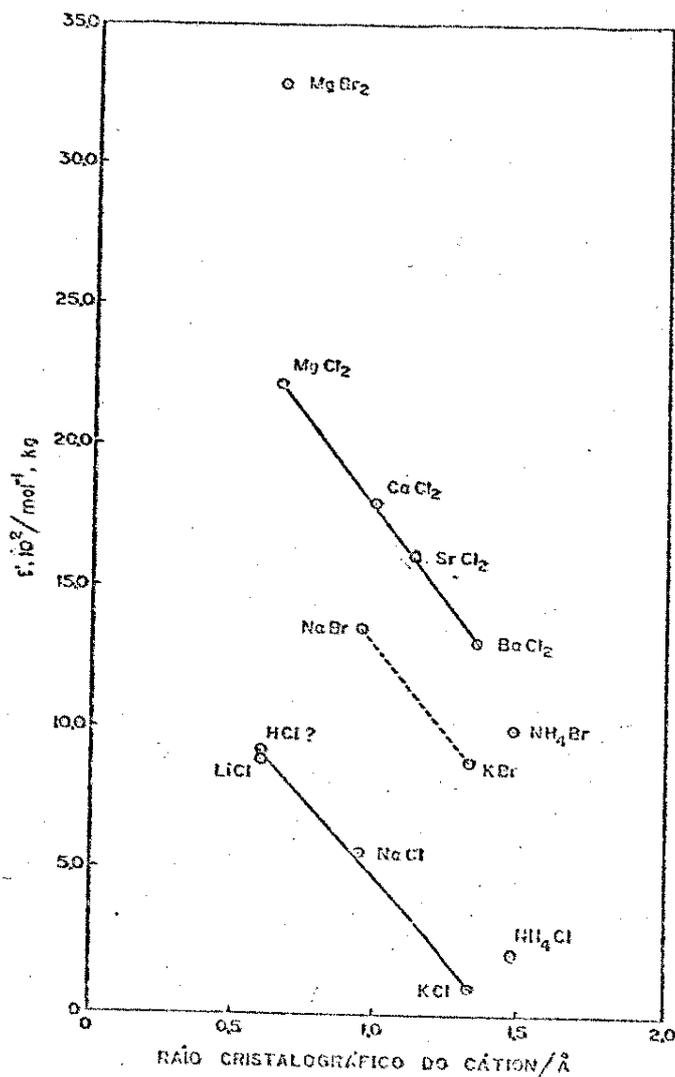


Fig. 10.3. ϵ' em função do raio cristalográfico do cátion. Dados da referência 11.

Até aqui apenas o HCl não podia ser correlacionado, e o amônio caía um pouco fora em comparação com o potássio, o que já era de esperar pois, este também apresenta a possibilidade da formação de pontes de hidrogênio. Começamos, então, a tentar outras correlações como, por exemplo, com entalpia e entropia de hidratação, energia livre de hidratação, etc.. Mais recentemente encontramos uma correlação com o tempo de reorientação da molécula de água na primeira camada de hidratação de íons (figuras 10.6 e 10.7). Nas conclusões apresentamos uma série de equações obtidas a partir das diferentes correlações.

A partir deste ponto, passaremos a discutir com mais detalhes cada caso em particular.

10.2. Efeito de cátions

O efeito dos cátions, ao nosso ver, deve ser sempre de retardamento, por pequeno que seja, embora pudéssemos considerar efeito de aceleração se admitíssemos uma ação destes sobre o nitrogênio liberado no primeiro passo da dissociação de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Vemos,

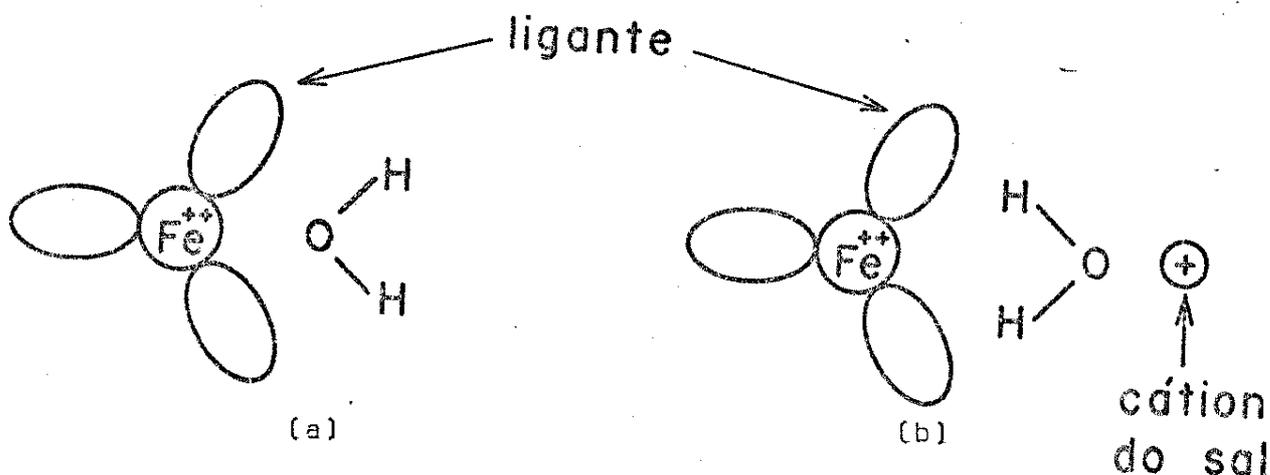


Fig. 10.4

numa situação bem simplificada, que na ausência de cátions (Fig. 10.4.a) a água dirige "livremente" os elétrons livres em direção aos bolsos do complexo, segundo o modelo estrutural de Basolo, já visto no capítulo 3. Admitindo agora, a presença de um cátion (Fig. 10.4.b), como consequência de sua hidratação, este faz com que as moléculas de água "dêem as costas ao complexo". Teremos então, é claro sempre pensando em termos estatísticos, uma diminuição da constante de dissociação do complexo que dependerá de quanto o cátion "segura" a molécula de água. Em outras palavras, dependerá do tempo que a água leva para tomar a posição da figura 10.4.a a partir da posição da figura 10.4.b. Fica evidente que isto está relacionado com a carga e o tamanho do cátion e, consequentemente com sua hidratação. Isto está de acordo com as correlações vistas nas figuras 10.2 e 10.3. Este efeito, do cátion, se propaga a toda água através das pontes de hidrogênio.

10.3. Efeito de ânions

No caso de ânions o assunto fica um pouco mais complicado pois podemos ter tanto efeitos de aceleração como de retardamento. Em primeiro lugar, voltando à figura 10.4.a, lembramos que esta representa uma situação extrema e que, na realidade, as águas não estão orientadas rigidamente. Com a presença de ânions, no entanto, a situação descrita nesta figura seria um pouco favorecida pois estas orientariam um maior número de moléculas de água na direção indicada. Por outro lado, ânions com grande densidade de carga, apesar de orientarem favoravelmente as moléculas de água, as "prenderiam" com mais intensidade, o que provocaria um decréscimo na velocidade de reação. Além disto, os ânions podem por si só, agir como nucleófilos, o que facilitaria a reação. A formação de par-iô-

nico de incrustação (ver capítulo 6) desfavoreceria a reação por impedir a aproximação de moléculas de água ou de outros ânions. Com tudo isto, esperamos que o efeito de aceleração por ânions seja mais sentido no complexo com os bolsos menos profundos, que é o $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, o que realmente se observa. Ao examinarmos os gráficos 9.1 à 9.12, referentes a $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ e os 9.13 a 9.21 referentes a $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$, verificamos que não são retas bem comportadas pois, no início aparece um ligeiro aumento (ou "resistencia à diminuição") nas constantes de dissociação, efeito que é mais pronunciado no complexo de bipyridina. Note-se também, que para o $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, o máximo é aproximadamente igual para todos os cloretos. Para os sais de cátions monovalentes o máximo ocorre em concentrações que são aproximadamente o dobro da de sais de cátions bivalentes. Por outro lado, o máximo observado, na decomposição do complexo de 2,2'-bipiridina em concentração 0,048 M de ácido clorídrico é relativamente mais alto que no caso em que a concentração deste é 0,012 M. Isto poderia indicar um favorecimento do ataque nucleofílico por parte do cloreto, pelo aumento da concentração do intermediário protonado, que tem um dos bolsos muito aberto.

Por outro lado, o máximo para os brometos é mais baixo que para os cloretos o que poderia evidenciar: (a) a formação de par-iônico mais estável que o de Cl^- ; (b) menor efeito de aceleração por orientação favorável de moléculas de água ou (c) menor nucleofilicidade de Br^- em relação a Cl^- . A suposição do par-iônico nos parece a mais razoável, com base nas observações que já foram apresentadas no capítulo 6. Além disto outras evidências serão apresentadas a seguir. Note-se, em primeiro lugar, que a extrapolação das curvas dos brometos, na dissociação de $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$, para a con

concentração zero de sal (presente apenas HCl 0,048 M), fica um pouco abaixo do valor da constante experimental nesta concentração (veja figuras 9.19 a 9.21). Esta diferença diminui com o aumento da temperatura. Por outro lado, para os cloretos percebe-se o mesmo efeito ao examinar-se as curvas dos cloretos alcalino-terrosos (figuras 9.16 a 9.18). De acordo com Johanson (41,42) o brometo forma par-iônico mais estável que o cloreto. Assim, se admitirmos que o valor de constante mais baixo que o experimental, encontrado em diluição infinita por extrapolação, é devido à formação de par-iônico de incrustação, obteremos a mesma ordem de estabilidade sugerida por este autor.

Embora vários autores (indicados em outros capítulos) não tenham encontrado evidências de formação de par-iônico, por espectroscopia visível e ultravioleta, nestes sistemas, resolvemos, mesmo assim fazer algumas experiências preliminares. Os resultados obtidos e apresentados nas figuras 9.22 à 9.33 não serão discutidos em detalhe já que isto será tema para outro trabalho. Pode-se perceber, contudo, o deslocamento que os máximos de absorção sofrem em direção ao vermelho, tanto nas soluções de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ como de $\text{Fe}(\text{opphen})_3^{2+}$, em presença de sais. Nota-se ainda, como este efeito é mais intenso na presença de brometo em comparação com cloreto. Além disto, os ligantes em solução apresentam efeito semelhante. No caso da o-fenantrolina há um grande deslocamento em direção ao menor comprimento de onda, enquanto que para a bipyridina verifica-se um efeito similar ao caso do complexo desta com ferro(II). Fica evidenciado no caso do complexo de o-fenantrolina que a interação com o ânion deve se verificar nos bolsões, na direção do átomo de ferro, enquanto que para a bipyridina não se pode fazer esta suposição com base simplesmente nos espectros obti-

dos. Fica claro, no entanto, que é muito provável a formação de pares-iônicos como os propostos ao longo deste trabalho, quer as interações ocorram de um ou de outro modo. Além disso fica clara, também a possibilidade dos ânions interagirem com os ligantes.

10.4. Velocidade de reorientação das moléculas de água na primeira camada de hidratação

Entre os movimentos possíveis, das moléculas de água em soluções de sais, há o de reorientação referente ao vetor \underline{r} da figura 10.5. Com os dados de tempo de reorientação do vetor \underline{r} , τ_r^\pm reti-

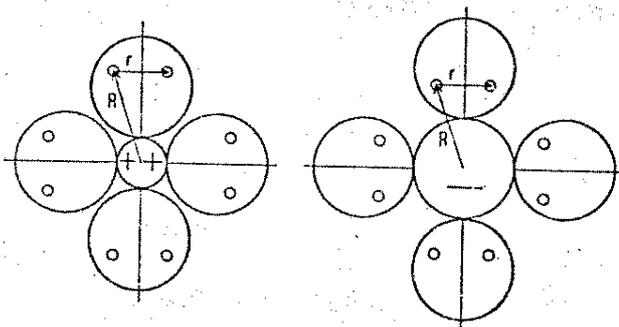


Figura 10.5 Schematic section through the hydration complex of a cation and anion to illustrate the vectors \underline{R} and \underline{r} in the complex.

rados da referência 98, tentamos a correlação com ϵ' , primeiro em função apenas do τ_r^+ , ou seja, do cátion (Fig. 10.6). Estes dados de tempo de reorientação são obtidos através de estudos de relaxação protônica em soluções de eletrólitos diamagnéticos. Adicionando, no entanto, o valor referente ao ânion (Fig. 10.7) obtemos, para os cloretos uma correlação melhor. Assim, foi possível, segundo pensamos, verificar, também, o efeito de retardamento provocado pelo ânion através da força de "retenção" das moléculas de água. Por outro lado, o deslocamento da curva dos brometos, em relação aos cloretos, talvez seja devida à formação de par-iônico

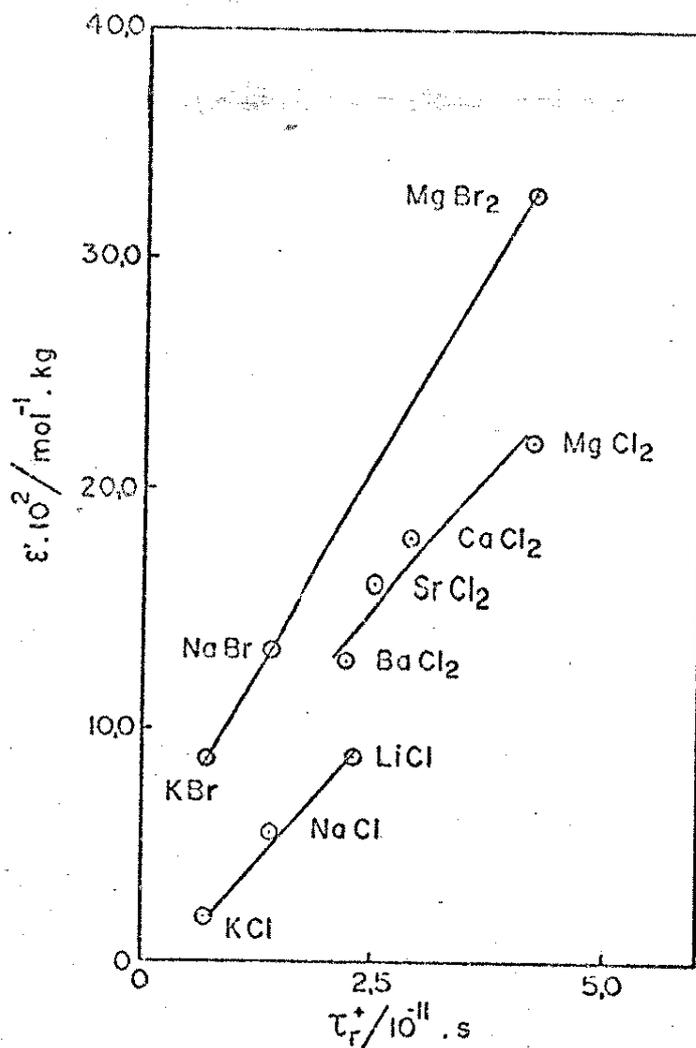


Fig. 10.6. Correlação entre ϵ' e o tempo de reorientação do vetor \underline{r} , τ_r^+ , do cátion.

mais estável.

Embora este tempo de reorientação do vetor \underline{r} seja apenas uma das facetas do movimento das moléculas de água em solução, a correlação obtida com ϵ' , é um argumento forte em favor do modelo de interação com cátions descrito no item 10.2 e representado na figura 10.4. Por outro lado o fato de que a correlação representada na figura 10.7 (τ_r^\pm vs. ϵ') é melhor que a representada na figura 10.6 (τ_r^+ vs. ϵ'), indicaria o efeito de retardamento do ânion, conforme descrito no item 10.3.

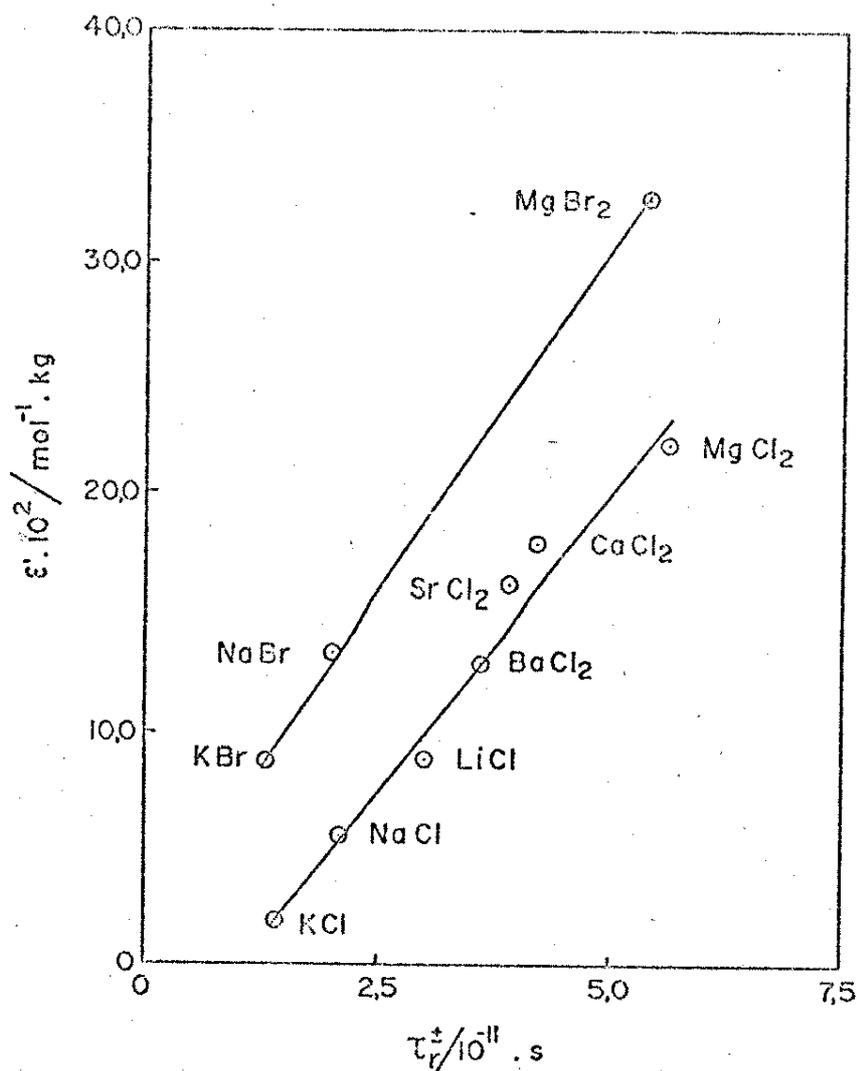


Fig. 10.7. Correlação entre ϵ' e a somatória dos tempos de reorientação dos vetores \underline{r} dos cátions e ânions de sais.

10.5. Entalpia absoluta de hidratação dos cátions

Como a entalpia absoluta de hidratação é função do raio, deve-se esperar uma correlação com ϵ' . Aparece, assim, uma oportunidade para incluir também o proton, o que não é possível na correlação entre ϵ' e raios cristalográfico ou de hidratação, por falta de dados. Verifica-se, no entanto, que a entalpia de hidratação do proton é muito maior que a do lítio que apresenta aproximadamente a mesma efetividade em retardar a reação que aquele. Pelos res

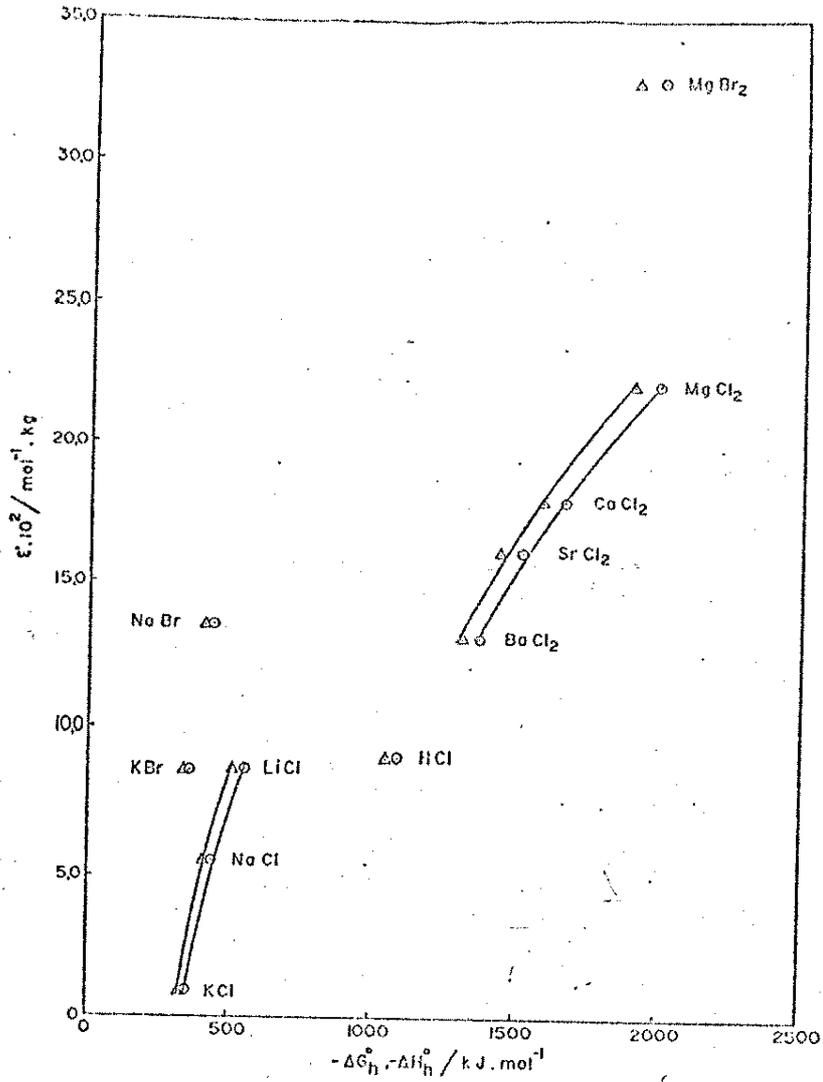


Fig. 10.8. ϵ' em função de entalpia absoluta de hidratação (círculos) e de energia livre de hidratação (triângulos) dos cátions. Os valores foram obtidos da referência 100.

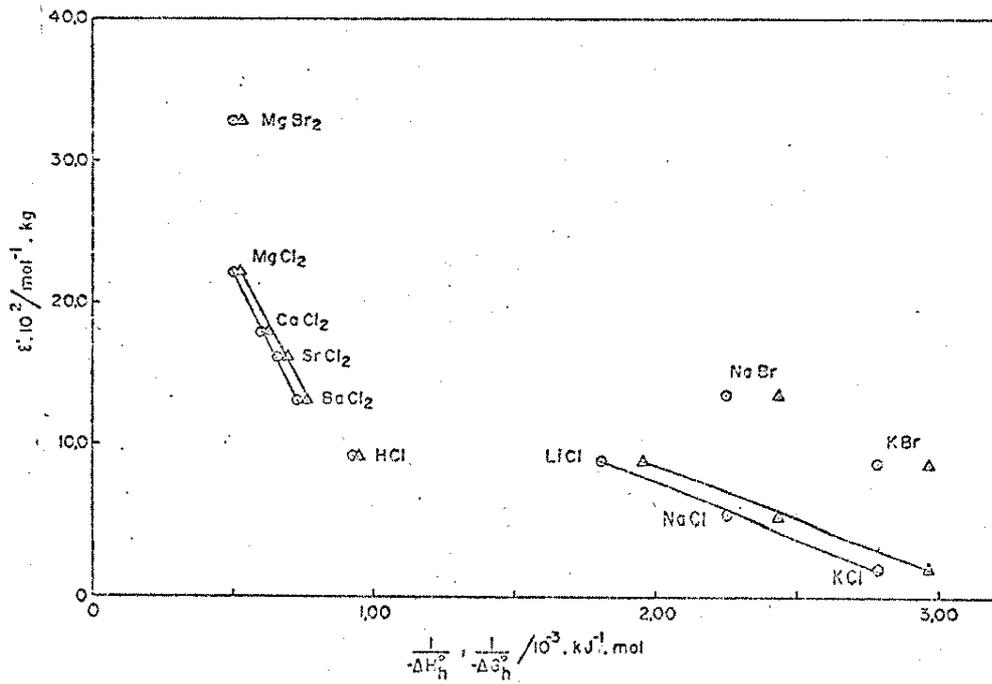


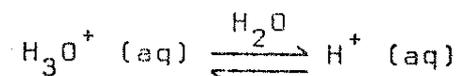
Fig. 10.9. ϵ' versus o inverso da entalpia absoluta de hidratação (círculos) e o inverso da energia livre de hidratação (triângulos) dos cátions.

pectivos valores de ϵ' , esperaríamos que o proton e o lítio tivessem raios "cristalográficos" e raios de hidratação iguais, em solução aquosa.

Lembremos que no caso de Berecz (36) (vide introdução deste capítulo) o HCl também não correspondia na correlação e, este autor obteve seus resultados, de número máximo de hidratação, através de medidas de viscosidade, tendo admitido o proton, em solução, na forma de íon hidrônio.

Pensando sobre o assunto e lembrando também, da grande condutividade do proton em água, chegamos a um modelo que, de certo modo, pode ser considerado como uma redundância do modelo de Grotthuss (99), para a condutividade da água. Assim, admitindo que se num dado instante, o proton se adiciona a uma molécula de água dando o íon hidrônio, teríamos em solução a espécie H_3O^+ hidratada que deveria apresentar um ϵ' da ordem do de potássio, devido a semelhança de raio cristalográfico ($rK^+ = 1,33 \text{ \AA}$, $rH_2O = 1,38 \text{ \AA}$), embora a entalpia de hidratação fosse grande devido a reação $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$. No entanto, o ϵ' se assemelha ao do lítio. Admitindo que o proton em solução aquosa é uma espécie livre e portanto, que seu raio "cristalográfico efetivo" é igual ao maior compactamento das moléculas de água, obtemos um ϵ' e um ΔH_h maior que o do lítio. Mas este modelo implicaria, também, numa discordância com a observação condutométrica, enquanto que o anterior não apresentaria tal problema. Pareceu-nos, portanto, que uma situação intermediária seria a mais adequada. Assim, supondo a formação da espécie H_3O^+ explicaríamos a grande entalpia de hidratação mas, se admitirmos que as moléculas de água próximas disputam o proton, surge a possibilidade de em um dado instante, ao ocorrer a transferência do proton, podermos considerar a existência da espécie H^+ (aq.). Daí po

deríamos escrever o equilíbrio



que justificaria tanto o grande ΔH_h do proton como o seu valor de ϵ' pois que, o seu raio "cristalográfico efetivo" e também, o seu raio de "hidratação efetivo" seriam uma consequência deste equilíbrio que implica numa média entre os dois extremos anteriormente a presentados. Além disto, não estamos em contradição com a observação da alta condutividade do proton. Também, a observação de Berecz (36) sobre a baixa viscosidade das soluções de HCl poderia ser justificada em termos de troca dos protons entre as moléculas de água, indistintamente se eles são ou não do HCl ou das águas anteriormente existentes.

O fato da efetividade em retardar a reação ser função linear do inverso da entalpia de hidratação dos cátions implica, obviamente, num valor limite máximo desta a partir de um certo valor (teórico que seja) daquela (veja discussão sobre entropia absoluta de hidratação dos cátions).

10.6. Entropia absoluta de hidratação dos cátions

A interpretação da entropia, nos processos físicos e químicos é fator de inúmeras controvérsias. É comum a consideração de que ela está relacionada com a ordem dos sistemas embora alguns autores não concordem com isto (102).

No nosso caso, encontramos uma relação direta entre ϵ' e o termo $-T\Delta S_h^0$ dos cátions em solução. Segundo o raciocínio, muito em voga, da ordem do sistema, chegaríamos à óbvia conclusão de que quanto mais o cátion ordena as moléculas de água tanto mais retardada é a dissociação do complexo. Além disso, este raciocínio im-

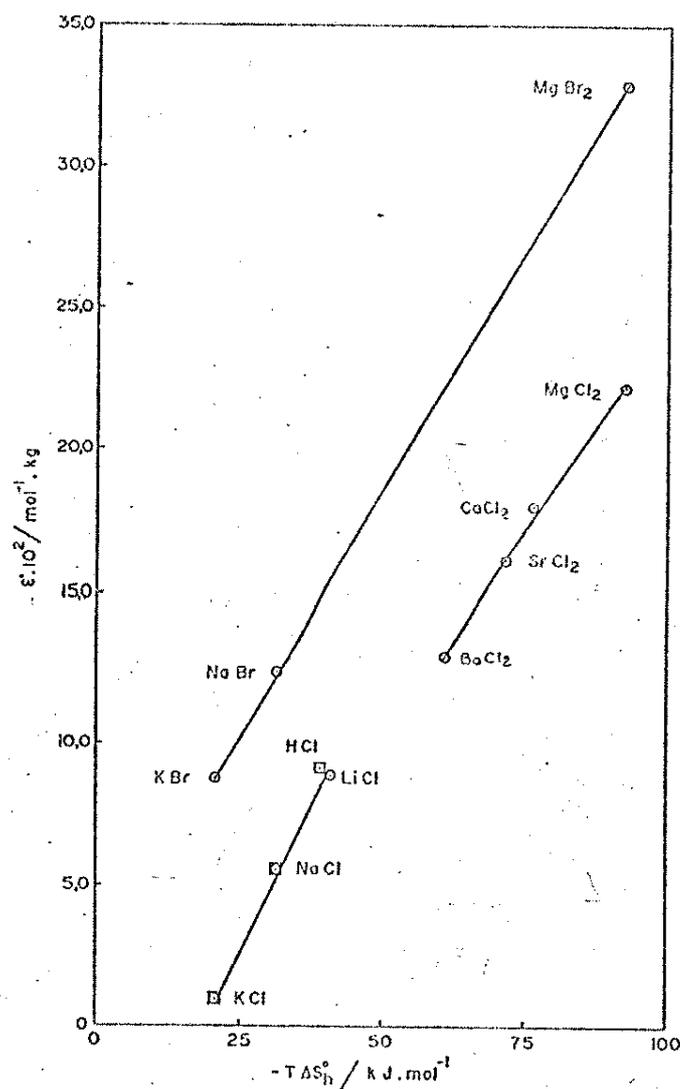


Fig. 10.10. ϵ' em função de $-T\Delta S_h^0$ do cátion. Os círculos correspondem a dados da referência 100 e os quadrados a da 101.

plicaria que o próton e o lítio ordenariam a água da mesma maneira, o que não é verdade. O que dissemos na parte referente a entalpia de hidratação não é exatamente isto. A idéia ali colocada é que as soluções contendo proton ou lítio apresentariam raios de "hidratação efetivos" semelhantes. Contudo, pelo raciocínio ordem-desordem, o sistema com próton deveria ter maior entropia em virtude da maior mobilidade deste. Assim, pensamos que em lugar de considerarmos a ordem ou desordem das partículas presentes, poderíamos

considerar a distribuição das "interações" de solvatação. Deste modo, soluções contendo protons ou ions de lítio deveriam ter aproximadamente a mesma entropia segundo este raciocínio e de acordo com as hipóteses levantadas no item que trata da entalpia de hidratação. Em outras palavras, para um "observador" que estivesse vendo os sistemas, de uma certa posição, a distribuição das "interações" de solvatação nas soluções de HCl e LiCl seria aproximadamente a mesma. No nosso caso este "observador" é o complexo $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$.

Podemos, numa tentativa de clarear mais este conceito da distribuição das "interações" de solvatação criar a seguinte figura: Admitamos que a interação água-íon seja vermelha e que as interações proton-água sejam uma "substância" solúvel num dado solvente, o mesmo não ocorrendo no caso do lítio que, no entanto, pode fornecer suspensões neste mesmo solvente. Assim, a "substância protônica" pura seria muito mais vermelha que a "litiônica" devido a maior interação com a água. Tomemos agora mesmas quantidades das duas "substâncias iônicas" e adicionemo-las em um mesmo volume de um dado solvente (respeitando as condições de solubilidade acima). A substância "protônica" se dissolverá fornecendo uma certa intensidade de vermelho. Por outro lado, a suspensão da substância "litiônica" vista de uma certa distância forneceria a mesma intensidade de cor, embora das proximidades se pudesse perceber os pontos coloridos.

Estas idéias aqui colocadas são, de certa maneira reforçadas por Mac Glashan (102) que trata do assunto de modo mais geral e por Prue (103), mais especificamente na formação de pares-iônicos e de complexos. Vejamos na ordem.

" Pelos métodos da mecânica estatística, o aumento de entro-

pia num corpo isolado pode ser simplesmente relacionado com o aumento do número de auto-estados independentes aos quais este corpo tem acesso".

" Um solvente tem habilidade em absorver energia porque, quando os ions de carga oposta se aproximam, a intensidade do campo elétrico ao qual o solvente é exposto é reduzido, e as moléculas do solvente polar são, deste modo, parcialmente liberadas do constrangimento".

Como já foi dito no item 10.5, a relação inversa, entre a constante de retardamento ϵ' e a entalpia de hidratação dos cations, implica num valor máximo daquela em função dos valores desta. Porém, a relação entre ϵ' e a entropia é linear. Isto indicaria uma tendência de a entalpia de hidratação atingir um máximo, levando em conta a carga e o tamanho do ion, enquanto que a entropia aumentaria continuamente justamente por ser o reflexo da "absorção", pelo solvente, do "excesso de energia" envolvida no processo de solvatação.

Vemos, pela referência 100, que para os alcalinos a entalpia padrão de hidratação aumenta, do césio para o lítio de um fator de 1,83 enquanto que para o termo entrópico este fator é de 2,38. Para os alcalino-terrosos temos 1,45 para o primeiro caso, 1,53 para o segundo. No caso dos halogênios temos 1,77 e 3,52 respetivamente. Estas observações reforçam, de certo modo, as idéias acima.

10.7. Outras correlações

Apresentamos, aqui, outras três correlações que tendem, de certa maneira a confirmar o modelo desenvolvido ao longo deste trabalho.

Na figura 10.11 vemos a relação com os números de hidratação dos sais. De certo modo podemos considerar esta correlação como uma redundância daquela feita com os dados de Berecz (vide introdução deste capítulo). No entanto, o número de hidratação aqui con-

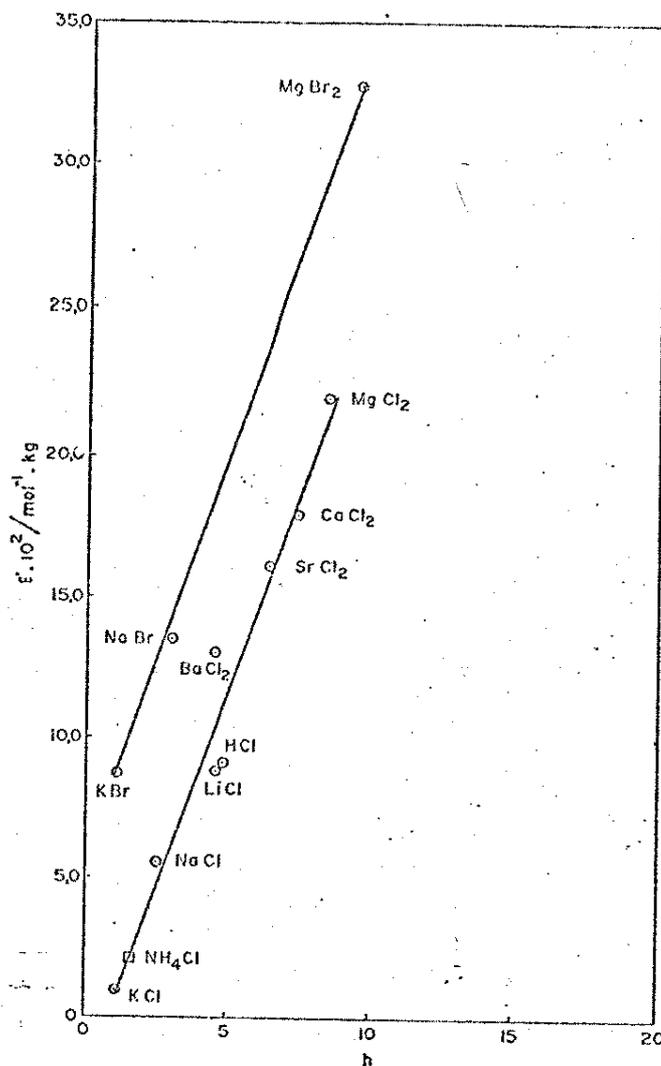


Fig. 10.11. ϵ' em função do número de hidratação do sal. Dados retirados das referências 104 (círculos) e 105 (quadrado).

siderado se refere a primeira camada de solvatação enquanto que aquele autor fornece dados de número de hidratação total.

O deslocamento da curva dos brometos em relação aos cloretos pode ser interpretado como mais uma evidência da formação de par-iônico.

Os dados de número de hidratação aqui utilizados foram retirados principalmente da referência 104 tendo sido obtidos através da determinação de coeficientes osmóticos. Isto mostra uma certa correspondência de ϵ' com parâmetros relacionados com o fenômeno de osmose, o que é de se esperar pelo nosso modelo. Contudo não tentaremos aqui nenhuma correlação mais direta.

Na figura 10.12 vê-se a correlação entre ϵ' e as condutâncias iônicas molares dos cátions à diluição infinita. Note-se mais uma vez a importância da solvatação e da carga dos ions na velocidade de dissociação dos complexos. A convergência das curvas dos cátions mono e bivalentes nos dá indicação de uma densidade de carga de cátion onde ϵ' é igual a zero. Isto já podia ser sentido na relação com raio cristalográfico (fig. 10.3).

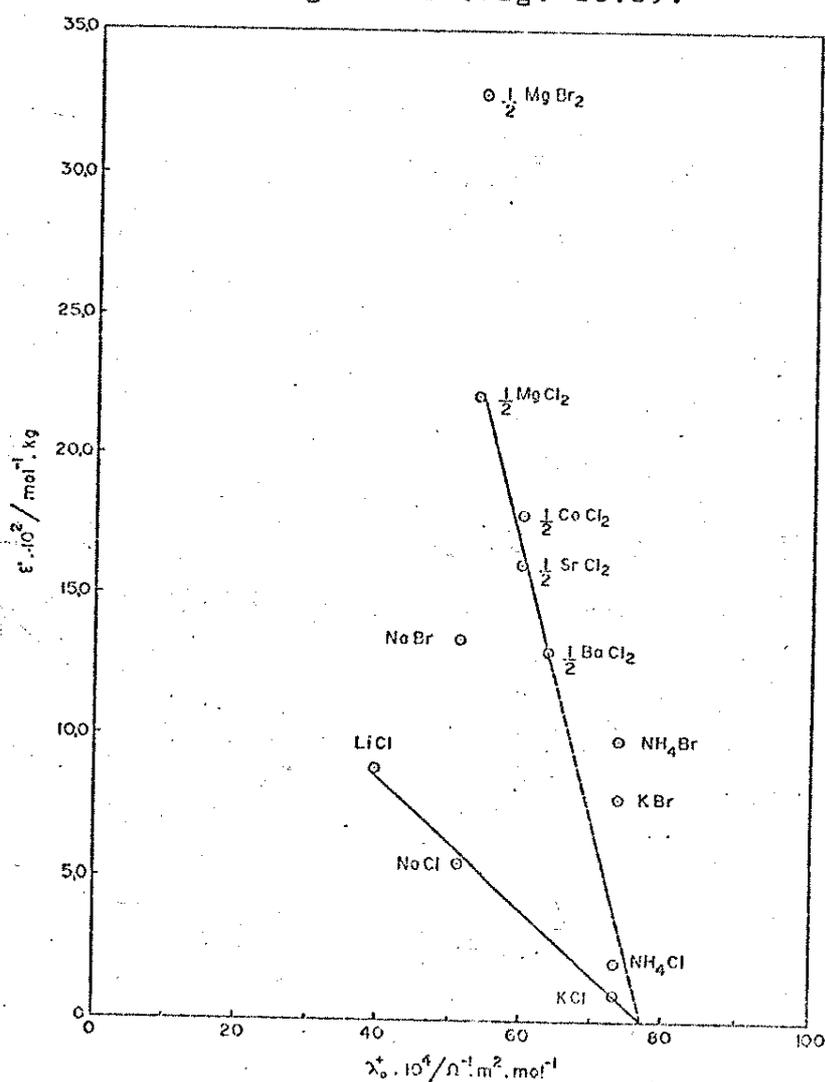


Fig. 10.12. ϵ' em função das condutâncias iônicas molares dos cátions à diluição infinita. Dados retirados da referência 106.

Na figura 10.13 vê-se a correlação com os potenciais de ionização. Esta relação é esperada pois, se por um lado os potenciais de ionização medem a interação de um eletrón com o cátion resultante da sua saída, ϵ' nos dá uma medida da interação destes cátions com as moléculas de água, em solução.

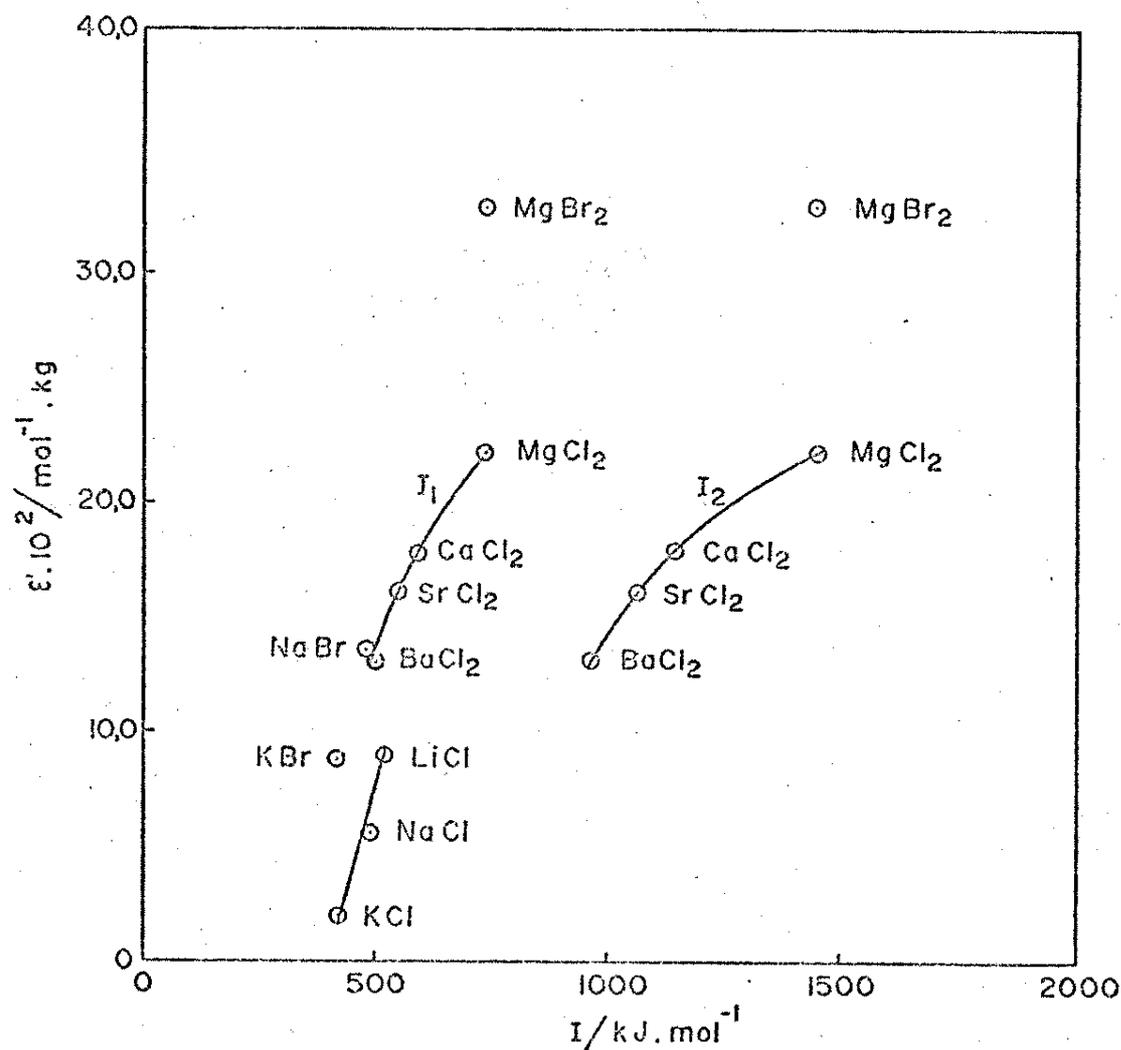


Fig. 10.13. ϵ' em função dos potenciais de ionização dos metais alcalinos e alcalino-terrosos.

10.8. Mecanismos de dissociação de tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II)
e tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II)

Em função dos resultados obtidos e já discutidos achamos que seria interessante sugerir uma complementação do mecanismo de dissociação do complexo tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II). Para o complexo tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II) como não é de nosso conhecimento que haja na literatura algum esquema de reação propomos um semelhante ao do complexo com a bipiridina. Estes mecanismos podem ser vistos nas figuras 10.14 e 10.15.

Evidentemente, tais sugestões são especulativas e não pretendem ser completas, embora, obviamente se tenha tentado complementar as idéias sobre a dissociação deste tipo de substâncias.

As expressões das constantes observadas, deduzidas em função da hipótese de estado estacionário (equações 10.2 e 10.3) são qualitativamente satisfatórias. Não temos a pretensão, pelo menos por enquanto de fornecer resultados quantitativos inclusive porque não levamos em conta a formação de par-iônico.

As deduções das equações 10.2 e 10.3 aparecem nos adendos III e IV.

10.8.1. Mecanismo de dissociação de tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II)

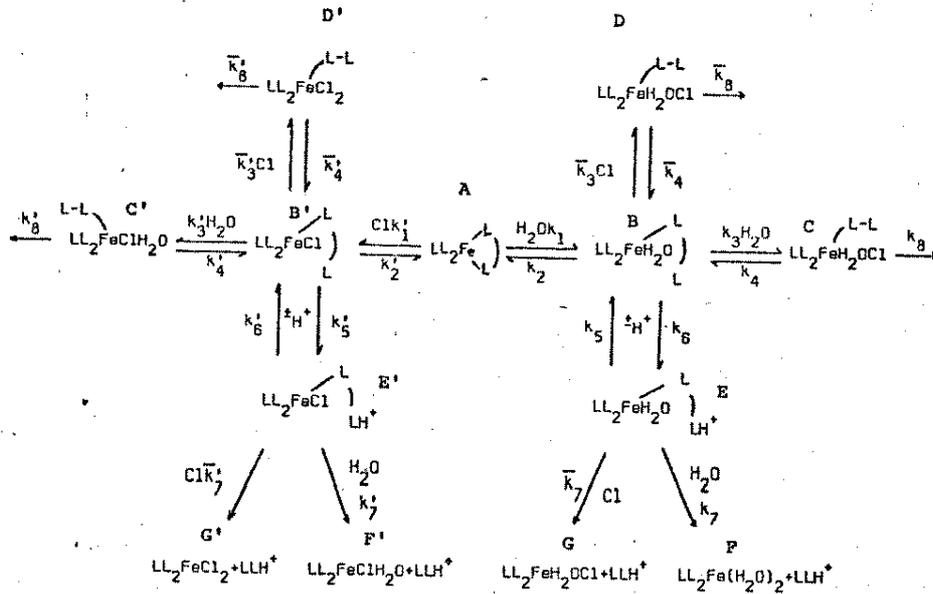


Fig. 10.14. Esquema do mecanismo de dissociação do tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II) em meio ácido.

Baseando-se no esquema representado na figura 10.14, chega-se, através da hipótese de estado estacionário (vide adendo III) à equação 10.2 que mostra a dependência, da constante de velocidade observada, em função das "concentrações" de cloreto e água (em acidez constante).

$$k_{obs} = k_1 |H_2O| \left| 1 - \frac{k_2}{k_e + k_g |H_2O| + k_f |Cl^-|} \right| + k_1' |Cl^-| \left| 1 - \frac{k_2'}{k_e' + k_g' |H_2O| + k_f' |Cl^-|} \right|$$

equação 10.2

A

B

Em concentração baixa de sal a "concentração de água" é aproximadamente constante. Com o aumento da concentração de cloreto aumentam tanto o termo A como o B. Portanto k_{obs} aumenta.

A partir de certa concentração de sal, $|H_2O|$ começa a diminuir. Sendo o termo A mais importante que o B e como a concentração de cloreto já é relativamente grande (0,5 - 1,0 m) podemos admitir $B \approx cte$ e $k_f |Cl^-| \approx cte$ donde A diminui e, portanto k_{obs} di-

minuí.

Esta interpretação está de acordo com as observações experimentais.

10.8.2. Mecanismo de dissociação de tris-
(1,10-fenantrolina)ferro(II)

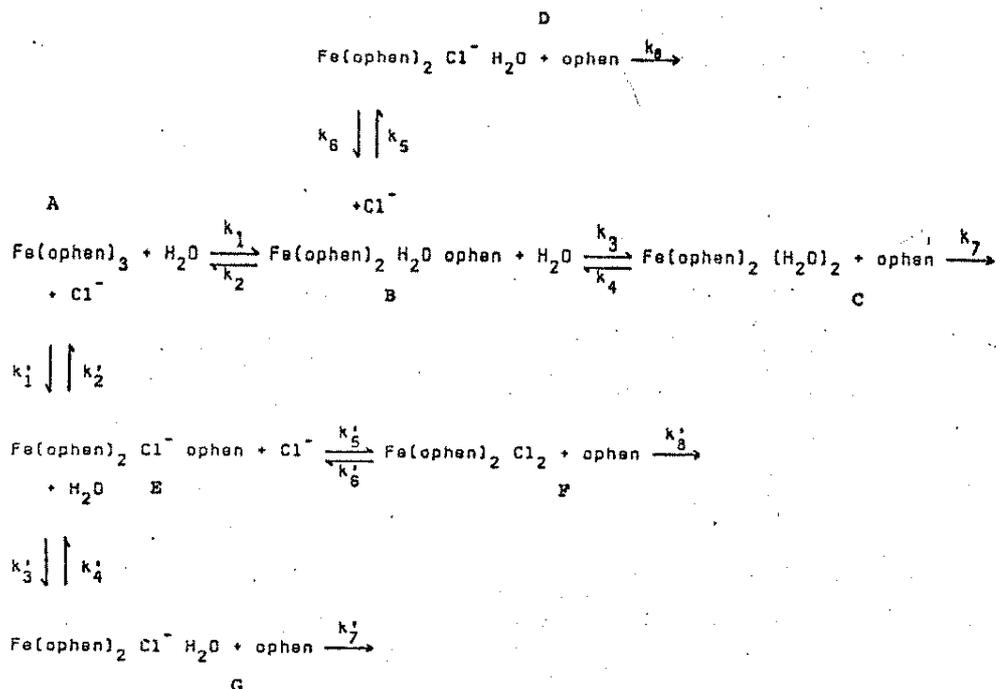


Fig. 10.15. Esquema do mecanismo da dissociação do tris-(1,10-fenantrolina)ferro(II) em meio ácido.

Através da consideração de estado estacionário (vide adendo IV) e com base no esquema da figura 10.15, chega-se à equação 10.3 que mostra a dependência da constante de velocidade observada em função das "concentrações" de cloreto e água.

$$k_{\text{obs}} = k_1 [\text{H}_2\text{O}] \left| 1 - \frac{k_2}{k_2 + k_m [\text{H}_2\text{O}] + k_n [\text{Cl}^-]} \right| + k_1' [\text{Cl}^-] \left| 1 - \frac{k_2'}{k_2' + k_m' [\text{H}_2\text{O}] + k_n' [\text{Cl}^-]} \right|$$

equação 10.3

A

B

Percebemos que esta expressão é análoga à obtida para a dissociação do complexo de bipyridina. Contudo, como os bolsões do complexo Fe(ophen)_3^{2+} são mais profundos é de se esperar que o termo B seja muito menor neste caso. As curvas de k_{obs} versus molali

dade do sal (e portanto concentração de cloreto) devem apresentar menor tendência de aceleração por cloreto. Isto realmente se verifica.

As considerações sobre a relação entre k_{obs} e $[H_2O]$ e $[Cl^-]$ são idênticas ao caso anterior e não serão repetidas.

Note-se que nos intermediários do tipo $Fe(o\text{phen})_2X$ ophen onde $X = Cl^-$ ou H_2O , considera-se a fenantrolina como parcialmente a fastada do átomo de ferro, ao mesmo tempo que o cloreto ou a água estão parcialmente ligados. Em outras palavras nestes intermediários a fenantrolina não está agindo como monodentada, contrastando com o caso do complexo com bipyridina.

10.9. Energias de ativação

Embora tenhamos calculado as energias de ativação, não tentaremos nenhuma interpretação das mesmas uma vez que temos encontrado evidências (em trabalhos que estamos realizando) que tais interpretações podem ser extremamente duvidosas. Assim, se tivermos uma reação no estado gasoso e com um único caminho possível, a interpretação da energia de ativação, talvez, possa ser feita sem maiores problemas. No entanto, no nosso caso, temos que considerar a influência da temperatura nos vários passos possíveis de dissociação, na formação de par-iônico e nas propriedades do solvente. Assim, como todos estes fatores estão refletidos nos valores das energias de ativação e, não é possível separá-los (pelo menos no momento), pensamos ser mais realística a não interpretação destes valores.

11. CONCLUSÃO E CRÍTICA

A primeira e mais óbvia conclusão que surge, do nosso trabalho, é a confirmação das idéias do Prof. Pawel Krumholz, que foi o primeiro a usar o sistema LiCl + HCl para manter a constância da força iônica do meio. Com isto podemos dizer que, pelo menos em reações em solução, que ocorrem em presença de eletrólitos, para ser realizado o estudo cinético é necessário, ou provar que não há dependência das concentrações destes, ou controlar o meio adequadamente. Isto deve valer, inclusive para reações com compostos orgânicos, fato que estamos começando a investigar.

Outra consequência de nossos estudos são as diversas correlações obtidas. Ao que sabemos, pela primeira vez foi obtida uma expressão onde a constante de velocidade de uma reação é relacionada com os raios cristalográficos e cargas dos cátions em solução. A mesma observação vale para as demais correlações obtidas.

As correlações observadas podem ser resumidas nas seguintes equações:

$$\epsilon' = n + m.P$$

equação 10.4

P	$n/\text{mol}^{-1}.\text{kg}$	$m/(\text{mol}^{-1}.\text{kg}/ P)$	obs.
Σh_{max}	-0,21	$9,2.10^{-3}$	a
r_h	-0,50	0,16	a
r_h	-1,35	0,37	b
τ_r^\pm	$-5,79.10^{-2}$	$5,25.10^9$	a,b
τ_r^\pm	$1,47.10^{-2}$	$5,81.10^9$	c
h	$-2,23.10^{-2}$	$2,80.10^{-2}$	a,b
h	$5,14.10^{-2}$	$2,93.10^{-2}$	c
$-TAS_h^0$	$-8,20.10^{-2}$	$4,24.10^{-3}$	a

$-T\Delta S_h^0$	$-4,19.10^{-2}$	$2,85.10^{-3}$	b
$1/-\Delta H_h^0$	0,236	-81,3	a
$1/-\Delta H_h^0$	0,419	-398	b
$1/-\Delta G_h^0$	0,243	-78,4	a
$1/-\Delta G_h^0$	0,461	-376	b

$$\epsilon' = n'.z - m'.r \quad \text{eq. 10.5}$$

$$n' = 0,155 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \quad m' = 0,119 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \quad \text{a,b}$$

$$\epsilon'' = z(n'' - m'' \cdot \lambda_+^0) \quad \text{eq. 10.6} \quad \text{a,b}$$

$$n'' = 0,17 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \quad m'' = 22,3 \text{ kg} \cdot \Omega \cdot \text{m}^{-2}$$

a = cloretos alcalinos; b = cloretos alcalino-terrosos; c = brometos.

É fora de dúvida que estas expressões, principalmente as que envolvem o termo z (carga do cátion) são altamente discutíveis, inclusive porque, em última análise, todas as propriedades utilizadas são dependentes do raio cristalográfico. Além de tudo, para que as expressões ficassem bem determinadas seria necessário trabalhar com melhor precisão obtendo, também, dados de outros elementos, principalmente de trivalentes como os lantanídeos. É nossa intenção fazer este trabalho.

As correlações obtidas permitem utilizar este método cinético para o estudo de propriedades de eletrólitos em solução, além de, obviamente, fornecerem dados sobre a dissociação de compostos diversos. Numa série de experiências deve ser possível determinar, para uma dada espécie M^{n+} , todos os parâmetros correlacionados, inclusive potenciais de ionização. Por outro lado, se for consegui-

da alguma explicação teórica para os coeficientes lineares e angulares das expressões de ϵ' , será possível determinar uma série de propriedades de eletrólitos mesmo sem dispor de outros dados para a construção de curva padrão.

Apesar da imprecisão dos resultados devemos ressaltar a oportunidade que tivemos, com as tentativas de interpretação da constante de retardamento ϵ' , de ver de uma maneira mais dinâmica e intuitiva, os fenômenos de dissociação de complexos e de solvatação de ions, principalmente do proton. Além disto, embora a idéia de entropia que lançamos, com base nas mesmas interpretações, não seja original, ela nos permitiu uma visão muito "química" do seu significado, tornando, portanto, o seu entendimento mais fácil.

As implicações do estudo realizado, em sistemas biológicos, onde o papel da água e dos eletrólitos é por demais importante e pouco conhecido, são evidentes.

No que se refere à formação de pares-iônicos, ao nosso ver, resta pouca dúvida da sua formação, além de terem aparecido evidências da existência de complexos de transferência de carga entre ophen e bipy com cloreto e brometo.

Sem dúvida é muito amplo o nosso plano de trabalho daqui por diante embora, tenhamos de reconhecer que precisamos interpretar melhor o parâmetro ϵ' , além de ser necessário trabalhar em condições mais rigorosas para que sejam sanadas, pelo menos, algumas dúvidas básicas que ficaram.

Pensamos em prosseguir com as pesquisas pelos diversos caminhos que se abriram neste trabalho, tendo já iniciado um programa de experiências neste sentido.

12. BIBLIOGRAFIA

1. Blau, F.; Monatsh. Chem. (1889), 10, 367.
2. Blau, F.; ib. (1898), 19, 647.
3. Blau, F.; ib. (1889), 10, 375.
4. Blau, F.; Ber. (1888), 21, 1077.
5. Walden, G.H., Hammet, L.P. e Chapman, R.P.; J. Am. Chem. Soc. (1931), 53, 3908.
6. Sone, K.; Bull. Chem. Soc. Japan (1952), 25, 1.
7. Krumholz, P.; J. Am. Chem. Soc. (1953), 75, 2163.
8. Dwyer, F.P., Gill, N.S., Gyarfás, E.C. e Lions, F.; J. Am. Chem. Soc. (1953), 75, 3834.
9. Bush, D.H. e Bailar, J.C.; J. Am. Chem. Soc. (1956), 78, 1137.
10. Krumholz, P.; Inorg. Chem. (1965), 4, 609.
11. Pauling, L.; "The Nature of the Chemical Bond", 3a. ed., Cornell University Press, Ithaca, New York (1967), 514.
12. Chatt, J.; J. Chem. Soc. (1949), 3340.
13. Chatt, J. e Williams, A.A.; J. Chem. Soc. (1951), 3061.
14. Calvin, M. e Wilson, K.W.; J. Am. Chem. Soc. (1945), 67, 2003.
15. Nelson, S.M. e Rodgers, J.; J. Chem. Soc. (A) (1968), 272.
16. Krumholz, P.; Structure and Bonding (1971), 9, 139.
17. Williams, R.J.P.; J. Chem. Soc. (1955), 137.
18. Lee, T.S., Kolthoff, I.M. e Leussing, D.L.; J. Am. Chem. Soc. (1948), 70, 2348.
19. Lee, T.S., Kolthoff, I.M. e Leussing, D.L.; ib. (1948), 70, 3596.
20. Krumholz, P.; Nature (1949), 163, 724.
21. Baxendale, J.H. e George, P.; ibid. (1948), 162, 777.
22. Basolo, F., Hayes, J.C. e Neumann, H.M.; J. Am. Chem. Soc. (1954), 76, 3807.
23. Dickens, J.E., Basolo, F. e Neumann, H.M.; ibid. (1957), 79, 1286.
24. Seiden, L., Basolo, F. e Neumann, H.M.; ibid. (1959), 81, 3809.
25. Davies, N.R. e Dwyer, F.P.; Trans. Faraday Soc. (1952), 48, 244.
26. Davies, N.R. e Dwyer, F.P.; ibid. (1953), 49, 180.
27. Davies, N.R. e Dwyer, F.P.; ibid. (1954), 50, 24.
28. Davies, N.R. e Dwyer, F.P.; ibid. (1954), 50, 820.
29. Davies, N.R. e Dwyer, F.P.; ibid. (1954), 50, 1325.

30. Baxendale, J.H. e George, P.; Nature (1949), 163, 725.
31. Krumholz, P.; Ann. Acad. Brasil. Cienc. (1950), 22, 263.
32. Murmann, R.K. e Healy, E.A.; J. Am. Chem. Soc. (1961), 83, 2092.
33. Krumholz, P.; J. Phys. Chem. (1956), 60, 87.
34. Vichi, E.J.S. e Krumholz, P.; J. Chem. Soc. Dalton (1975), 1543.
35. Tubino, M. e Vichi, E.J.S.; Inorg. Chim. Acta (1978), 28, 29.
36. Berecz, E. e Achs-Balla, M.; Acta Chim. Acad. Scient. Hungaricae (1973), 77, 267.
37. Baxendale, J.H. e George, P.; Trans. Faraday Soc. (1950), 46, 736.
38. Jensen, A., Basolo, F. e Neumann, H.M.; J. Am. Chem. Soc. (1958), 80, 2354.
39. Van Meter, F.M. e Neumann, H.M.; ibid. (1976), 98, 1388.
40. Brandt, W.W. e Gullstrom, D.K.; ibid. (1952), 74, 3532.
41. Johansson, L.; Chemica Scripta (1976), 9, 30.
42. Johansson, L.; ib. (1976), 10, 72.
43. Johansson, L.; ib. (1976), 10, 149.
44. Iwamoto, E., Yamamoto, M. e Yamamoto, Y.; Inorg. Nucl. Chem. Letters (1974), 10, 1069.
45. Margerum, D.W.; J. Am. Chem. Soc. (1957), 79, 2728.
46. Raman, S.; J. Inorg. Nucl. Chem. (1976), 38, 781.
47. Farrington, D.J., Jones, J.G. e Twigg, M.V.; Inorg. Chim. Acta (1977), 25, L75.
48. Wilkins, R.G.; Accounts Chem. Res. (1970), 3, 408.
49. Basolo, F., Hayes, J.C. e Neumann, H.M.; J. Am. Chem. Soc. (1954), 75, 5102.
50. Burgess, J.; J. Chem. Soc. (1967), 431.
51. Burgess, J.; J. Chem. Soc. A (1968), 1085.
52. Burgess, J.; Chem. Comm. (1967), 1134.
53. Blandamer, M.J., Clarke, D.E., Hidden, N.J. e Symons, M.C.R.; Chem. Comm. (1966), 342.
54. Franks, F. e Ives, D.J.G.; Quart. Rev. (1966), 20, 1.
55. Burgess, J.; J. Chem. Soc. A (1970), 2351.
56. Burgess, J., Mekhail, F.M. e Gardener, E.R.; J. Chem. Soc. Dalton (1973), 1335.
57. Burgess, J.; J. Chem. Soc. A (1969), 1899.

58. Burgess, J.; ibid. (1971), 44.
59. La Mar, G.N. e van Hecke, G.R.; Inorg. Chem. (1973), 12, 1767.
60. Zalkin, A., Templenton, D.H. e Ueki, T.; (1973), 12, 1641.
61. Gene, D.R. e Meloan, C.E.; J. Inorg. Nucl. Chem. (1963), 25, 1507.
62. Burchett, S. e Meloan, C.E.; ibid., (1972), 34, 1207.
63. Holyer, R.H., Hubbard, C.D., Kettle, S.F.A. e Wilkins, R.G.; Inorg. Chem. (1965), 4, 929.
64. Werner, A.; Ber. (1912), 45, 433.
65. Bockris, J.O'M., Bowler-Reed, J. e Kitchener, J.A.; Trans. Faraday Soc. (1951), 47, 184.
66. Werner, A.; Ber. (1912), 64, 3001.
67. Bushra, E. e Johnson, C.H.; J. Chem. Soc. (1939), 1937.
68. Ray, P.C. e Dutt, N.K.; J. Indian Chem. Soc. (1941), 18, 289.
69. Chagas, A.P., Tubino, M. e Vichi, E.J.S.; Inorg. Chim. Acta (1978), 28, L137.
70. Margerum, D.W. e Morgenthaler, L.P.; J. Am. Chem. Soc. (1962), 84, 706.
71. Morgenthaler, L.P. e Margerum, D.W.; ibid. (1962), 84, 710.
72. Richardson, J.W., Margerum, D.W. e Morgenthaler, L.P.; resultados não publicados cit. ref. 70.
73. Burgess, J.; J. Chem. Soc. A (1969), 1899.
74. Blandamer, M.J., Burgess, J. e Chambers, J.G.; J. Chem. Soc. Dalton (1976), 606.
75. Burgess, J.; ibid. (1972), 1061.
76. Gillard, R.D.; Inorg. Chim. Acta (1974), 11, L21.
77. Jones, J.R.; Progress in Reaction Kinetics (1973), 7, 2.
78. Bockris, J., O'M. Bowler-Reed, J. e Kitchener, J.A.; Trans. Faraday Soc. (1951), 47, 184.
79. Heck, L.; Inorg. Nucl. Chem. Letters (1971), 7, 701.
80. Yoneda, H., Muto M., Baba, T. e Miura, T.; Bull. Chem. Soc. Japan (1971), 44, 689.
81. Everett, D.H. e Rasmussen, S.E.; J. Chem. Soc. (1954), 2812.
82. Covington, A.K. e Dickinson, T.; "Physical Chemistry of Organic Solvent Systems", Plenum Press, London (1973), 165.
83. Miyoshi, K., Taura, T., Shimada, C. e Yoneda, H.; Bull. Chem. Soc. Japan (1975), 48, 1783.
84. Yamatera, H. e Yokoyama, H.; Chem. Letters (1973), 337.
85. Van Meter, F.M. e Neumann, H.M.; J. Am. Chem. Soc. (1976), 98, 1382.

86. Kane-Maguire, N.A.P. e Edwards, S.A.; J. Inorg. Nucl. Chem. (1976), 38, 1037.
87. Krumholz, P.; J. Am. Chem. Soc. (1950), 46, 736.
88. Beese, N.W.D. e Johnson, C.H.; Trans. Faraday Soc. (1935), 31, 1632.
89. Bell, R.P. e Prue, J.E.; J. Chem. Soc. (1949), 362.
90. Bell, R.P. e Waind, G.M.; ibid. (1950), 1979.
91. Jones, J.R.; Trans. Faraday Soc. (1968), 64, 440.
92. Gallay, J., Vicent, M. e Alfsen, A.; Biochim. Biophys. Acta (1975), 397, 501.
93. Lange, N.A.; "Handbook of Chemistry", 10a. ed., McGraw Hill Book Comp. (1967), 911.
94. Findlay, A.; "Práticas de Físicoquímica", Editorial Médico Cirúrgica, Buenos Aires, (1955).
95. Pascal, P.; "Nouveau Traité De Chimie Minérale", Masom et Cie Editeurs, (1958), 4, 629.
96. Tubino, M.; Tese de Mestrado, Inst. Química, UNICAMP, (1975).
97. Nightingale, E.R.; J. Am. Chem. Soc. (1959), 63, 1381.
98. Hertz, H.G.; Angew. Chem. Internat. Edit. (1970), 9, 124.
99. Moore, W.J.; "Físico Química", vol. II, Editora Edgard Blücher Ltda. e Editora USP, (1976), 389 e 398.
100. Goldmann, S. e Bates, R.G.; J. Am. Chem. Soc. (1972), 94, 1476.
101. Jالenti, R. e Caramazza, R.; J. Chem. Soc. Faraday (1976), 72, 715.
102. McGlashan, M.L.; J. Chem. Ed. (1966), 43, 226.
103. Prue, J.E.; ibid. (1969), 46, 12.
104. Guggenheim, E.A. e Stokes, R.H.; "The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics", Pergamon Press (1969), 43, 226.
105. Robinson, R.A. e Stokes, R.H.; "Electrolyte Solutions", Butterworths Scientific Publications London (1955), 247.
106. MacInnes, D.A.; "Principles of Electrochemistry", Dover Publications Inc., New York, (1961), 342.
107. Dasent, W.E.; "Inorganic Energetics", Penguin Books, (1970), 141.

Adendo I. Cópia do programa para transformar molaridade em molalidade.

Calculadora HP 9820A.

```

0:
0→C;0→X;FLT 4+
1:
ENT "N";Z;PRT "N
";Z+
2:
0→A+
3:
PRT "ORDENADAS"+
4:
"1";ENT "Y";R;
PRT R+
5:
R+C→C+
6:
A+1→A+
7:
IF 0>A-Z;GTO "1"
+
8:
PRT "ABCISSAS"+
9:
0→A;0→Y+
10:
"2";ENT "X";R(A+
Z);PRT R(A+Z)+
11:
R(A+Z)+Y→Y+
12:
A+1→A+
13:
IF 0>A-Z;GTO "2"
L
14:
C/Z→C+
15:
Y/Z→Y+
16:
0→A;0→B;0→R(3Z)+
17:
"3";R*(R(A+Z)-Y
)+B→B+
18:
(R(A+Z)-Y)+2+R(3
Z)+R(3Z)+
19:
A+1→A+
20:
IF 0>A-Z;GTO "3"
+
21:
0→A+
22:
B/R(3Z)→R(3Z+1)+
23:
C-R(3Z+1)*Y→Y+
24:
PRT "COEF ANG";R
(3Z+1)+
25:
PRT "COEF LIN";Y
+
26:
END +
R128

```

Adendo II. Cópia do programa utilizado para o cálculo das constantes de dissociação de pseudo primeira ordem.

Calculadora HP 9820A,

```

0:          1+B)=2X+          R60+(RA-C)RB+R60
FXD 0+     22:          F
1:          X+BF          44:
ENT "NUMERO DE M          23:          R61+(RA-C)+2+R61
EDIDAS",X+     PRT "LN ABSORBA
2:          NCIA"
PRT "NUMERO DE M          24:          F
EDIDAS=",X+     PRT RB;JMP (B+1+
3:          B)=2X+          45:          IF X-A>1;GTO "B"
SPC 3+        25:          F
4:          SPC 3+          46:          R60/R61+R62+
0+AF          26:          47:          Y-R62*X+R63+
5:          X+BF          48:          PRT "M=";R62;"C="
FXD 2+        27:          SORB"
6:          PRT "DIF LN AB
PRT "TEMPO"+     SORB"
7:          28:          "C";R(B+1)-RB+Z+
ENT "TEMPO",RA;  29:          PRT Z+
PRT RA;JMP (A+1+  30:          B+1+BF
A)=X+         31:          IF X-1>B-X;GTO "
8:          C"
SPC 3+        32:          SPC 3+
9:          33:          0+A;RA+Z+
FXD 5+        34:          A+1+AF
10:          35:          Z+RA+Z;JMP (A+1+
X+BF          36:          A)=X+
11:          37:          Y+RB+Y;JMP (B+1+
PRT "TRANS"+     B)=2X+
12:          38:          C/X+C;Y/X+Y+
ENT "TX",RB;PRT  39:          PRT "X MEDIO=",C
RB;JMP (B+1+B)=2  40:          "Y MEDIO=",Y+
X+           41:          0+A;X+BF
13:          42:          (RA-C)RB+R60;(RA
SPC 3+        43:          -C)+2+R61+
14:          X+BF          44:          "B";A+1+A;B+1+BF
15:          45:          F
LOG (1/RB)+RB;  46:          R65
JMP (B+1+B)=2X+  47:          F
16:          X+BF          48:          F
17:          PRT "ABSORB"+  49:          F
18:          PRT RB;JMP (B+1+  50:          0+Z;0+A;X+BF
B)=2X+        51:          "D";(RB-R62*RA-R
19:          SPC 3+        52:          63)+2+R64+
20:          X+BF          53:          R64+Z+Z+
21:          LN RB+RB;JMP (B+  54:          A+1+A;B+1+BF
          55:          IF X-A>1;GTO "D"
          56:          F
          57:          F
          58:          Z/(R61*(X-2))+Z+
          59:          FLT 5+
          60:          PRT "EST DESV PA
          61:          D=";Z+
          62:          FXD 3+
          63:          58:
          64:          Z/ABS R62*100+Z;
          65:          PRT "DES%=",Z+
          66:          59:
          67:          FLT 5+
          68:          60:
          69:          ABS R62+R62+
          70:          61:
          71:          PRT "K MIN-1=",R
          72:          62;R62/60+R62+
          73:          62:
          74:          PRT "K S-1=";R62
          75:          F
          76:          63:
          77:          END F
          78:          R65
          79:
          80:
          81:
          82:
          83:
          84:
          85:
          86:
          87:
          88:
          89:
          90:
          91:
          92:
          93:
          94:
          95:
          96:
          97:
          98:
          99:

```

Adendo III. Dedução da expressão da constante observada para a dissociação de tris-(2,2'-bipiridina)ferro(II), através da hipótese de estado estacionário.

$$\frac{-dA}{dt} = k_1 H_2 O A - k_2 B$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 H_2 O A - k_2 B + k_4 C - k_3 H_2 O B + k_6 E - \underbrace{k_5 H^+ B}_{k_h^-} + \bar{k}_4 D + \bar{k}_3 C 1 B = 0$$

$$\frac{dE}{dt} = k_h B - k_6 E - \bar{k}_7 E C 1 - k_7 E H_2 O = 0 \quad E = \frac{k_h B}{k_6 + \bar{k}_7 C 1 + k_7 H_2 O}$$

$$\frac{dC}{dt} = k_3 H_2 O B - k_4 C - k_8 C = 0 \quad C = \frac{k_3 H_2 O B}{k_4 + k_8}$$

$$\frac{dD}{dt} = \bar{k}_3 C 1 B - \bar{k}_4 D - \bar{k}_8 D = 0 \quad D = \frac{\bar{k}_3 C 1 B}{\bar{k}_4 + \bar{k}_8}$$

$$k_1 H_2 O A - k_2 B + k_4 \left| \frac{k_3 H_2 O B}{k_4 + k_8} \right| - k_3 H_2 O B + \frac{k_6 k_h B}{k_6 + \bar{k}_7 C 1 + k_7 H_2 O} - k_h B - \bar{k}_4 \frac{\bar{k}_3 C 1 B}{\bar{k}_4 + \bar{k}_8} - \bar{k}_3 C 1 B = 0$$

$$k_1 H_2 O A - B \left\{ k_2 - \left| k_3 H_2 O \left(\frac{k_4}{k_4 + k_8} \right) + 1 \right| - k_h \left| \frac{k_6}{k_6 + \bar{k}_7 C 1 + k_7 H_2 O} - 1 \right| + \bar{k}_3 C 1 \left| \frac{\bar{k}_4}{\bar{k}_4 + \bar{k}_8} + 1 \right| \right\} = 0$$

$$k_1 H_2 O A - B \left\{ k_2 + \underbrace{\left| k_3 H_2 O \frac{-k_8}{k_4 + k_8} \right|}_{-k_a} - k_h \left| \frac{-\bar{k}_7 C 1 - k_7 H_2 O}{k_6 + \bar{k}_7 C 1 + k_7 H_2 O} \right| + \bar{k}_3 C 1 \underbrace{\left| \frac{\bar{k}_8}{\bar{k}_4 + \bar{k}_8} \right|}_{-k_b} \right\} = 0$$

$$k_1 H_2 O A - B \left\{ k_2 + (k_3 H_2 O k_a) - k_h \left| \frac{\bar{k}_7 C 1 + k_7 H_2 O}{k_6 + \bar{k}_7 C 1 + k_7 H_2 O} \right| + \bar{k}_3 C 1 k_b \right\} = 0$$

$$B = \frac{k_1 H_2 O A}{k_2 + k_3 H_2 O k_a - k_h \left(\frac{\bar{k}_7 C 1 + k_7 H_2 O}{k_6 + \bar{k}_7 C 1 + k_7 H_2 O} \right) + \bar{k}_3 C 1 k_b}$$

$$k_7 \gg k_6$$

$$\frac{\bar{k}_7 \text{Cl} + k_7 \text{H}_2\text{O}}{k_6 + \bar{k}_7 \text{Cl} + k_7 \text{H}_2\text{O}} \approx 1$$

$$B = \frac{k_1 \text{H}_2\text{OA}}{k_2 + k_3 \text{H}_2\text{OK}_a - k_h + \bar{k}_3 \text{Cl} k_b}$$

$$\frac{-dA_1}{dt} = k_1 \text{H}_2\text{OA} \left(1 - \frac{k_2}{k_2 + k_3 \text{H}_2\text{OK}_a - k_h + \bar{k}_3 \text{Cl} k_b} \right) \quad \text{caminho 1}$$

$$\frac{-dA_2}{dt} = k'_1 \text{ClA} \left(1 - \frac{k'_2}{k'_2 + k'_3 \text{H}_2\text{OK}'_a - k'_h + \bar{k}'_3 \text{Cl} k'_b} \right) \quad \text{caminho 2}$$

$$k_{\text{obs}} = k_1 \text{H}_2\text{O} \left| 1 - \frac{k_2}{k_2 + k_3 \text{H}_2\text{OK}_a - k_h + \bar{k}_3 \text{Cl} k_b} \right| + k'_1 \text{Cl} \left| 1 - \frac{k'_2}{k'_2 + k'_3 \text{H}_2\text{OK}'_a - k'_h + \bar{k}'_3 \text{Cl} k'_b} \right|$$

$$k_2 - k_h = k_e$$

$$\bar{k}_3 k_b = k_f$$

$$k_3 k_a = k_g$$

$$k'_2 - k'_h = k'_e$$

$$\bar{k}'_3 k'_b = k'_f$$

$$k'_3 k'_a = k'_g$$

$$k_{\text{obs}} = k_1 [\text{H}_2\text{O}] \left| 1 - \frac{k_2}{k_e + k_g [\text{H}_2\text{O}] + k_f [\text{Cl}]} \right| + k'_1 [\text{Cl}] \left| 1 - \frac{k'_2}{k'_e + k'_g [\text{H}_2\text{O}] + k'_f [\text{Cl}]} \right|$$

A

B

Adendo IV. Dedução da expressão da constante observada para a dissociação de tris-1(1,10-fenantrolina)ferro(II) através da hipótese de estado estacionário.

$$\frac{-dA}{dt} = k_1 A H_2 O + k_1' A Cl + k_2 B - k_2' E$$

$$\begin{aligned} \frac{dB}{dt} &= k_1 A H_2 O + k_4 C + k_6 D - k_2 B - k_3 B H_2 O - k_5 B Cl \\ &= k_1 A H_2 O + k_4 C + k_6 D - B (k_2 + k_3 H_2 O + k_5 Cl) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= k_3 B H_2 O - k_4 C - k_7 C \\ &= k_3 B H_2 O - C (k_4 + k_7) = 0 \end{aligned} \quad C = \frac{k_3 B H_2 O}{k_4 + k_7}$$

$$\begin{aligned} \frac{dD}{dt} &= k_5 B Cl - k_6 D - k_8 D \\ &= k_5 B Cl - D (k_6 + k_8) = 0 \end{aligned} \quad D = \frac{k_5 B Cl}{k_6 + k_8}$$

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= k_1' A Cl + k_4' G + k_6' F - k_2' E - k_3' E H_2 O - k_5' E Cl \\ &= k_1' A Cl + k_4' G + k_6' F - E (k_2' + k_3' H_2 O + k_5' Cl) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dt} &= k_5' E Cl - k_6' F - k_8' F \\ &= k_5' E Cl - F (k_6' + k_8') = 0 \end{aligned} \quad F = \frac{k_5' E Cl}{k_6' + k_8'}$$

$$\frac{dG}{dt} = k_3' E H_2 O - k_4' G - k_7' G$$

$$= k_3'EH_2O - G(k_4' + k_7') = 0 \quad G = \frac{k_3'EH_2O}{k_4' + k_7'}$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1'AH_2O + k_4 \frac{k_3BH_2O}{k_4 + k_7} + k_6 \frac{k_5BCl}{k_6 + k_8} - B(k_2 + k_3H_2O + k_5Cl) = 0$$

$$= k_1'AH_2O + k_3BH_2O \left(\frac{k_4}{k_4 + k_7} - 1 \right) + k_5BCl \left(\frac{k_6}{k_6 + k_8} - 1 \right) - k_2B = 0$$

$$= k_1'AH_2O - k_3BH_2O \underbrace{\frac{k_7}{k_4 + k_7}}_{k_b} - k_5BCl \underbrace{\frac{k_8}{k_6 + k_8}}_{k_a} - k_2B = 0$$

$$= k_1'AH_2O - k_2B - k_3BH_2Ok_b - k_5BClk_a = 0$$

$$B = \frac{k_1'AH_2O}{k_2 + k_3H_2Ok_b + k_5Clk_a}$$

$$\frac{dE}{dt} = k_1'ACl + \frac{k_4'k_3'EH_2O}{k_4' + k_7'} + \frac{k_6'k_5'ECl}{k_6' + k_8'} - k_2'E - k_3'EH_2O - k_5'ECl = 0$$

$$= k_1'ACl - k_3'EH_2O \left(1 - \frac{k_4'}{k_4' + k_7'} \right) - k_5'ECl \left(1 - \frac{k_6'}{k_6' + k_8'} \right) - k_2'E = 0$$

$$= k_1'ACl - k_3'EH_2O \underbrace{\frac{k_7'}{k_4' + k_7'}}_{k_b'} - k_5'ECl \underbrace{\frac{k_8'}{k_6' + k_8'}}_{k_a'} = k_2'E = 0$$

$$= k_1'ACl - k_3'EH_2Ok_b' - k_5'EClk_a' - k_2'E = 0$$

$$E = \frac{k_1'ACl}{k_2' + k_3'H_2Ok_b' + k_5'Clk_a'}$$

$$\frac{-dA}{dt} = k_1'AH_2O + k_1'ACl - k_2 \frac{k_1'AH_2O}{k_2 + k_3H_2Ok_b + k_5Clk_a} - k_2' \frac{k_1'ACl}{k_2' + k_3'H_2Ok_b' + k_5'Clk_a'}$$

$$\frac{-dA}{dt} = k_1 A H_2 O \left(1 - \frac{k_2}{k_2 + k_3 H_2 O k_b + k_5 Cl k_a} \right) + k_1' A Cl \left(1 - \frac{k_2'}{k_2' + k_3' H_2 O k_b' + k_5' Cl k_a'} \right)$$

$$k_{obs} = k_1 H_2 O \left(1 - \frac{k_2}{k_2 + \underbrace{k_3 k_b}_{k_m} H_2 O + \underbrace{k_5 k_a}_{k_n} Cl} \right) + k_1' Cl \left(1 - \frac{k_2'}{k_2' + \underbrace{k_3' k_b'}_{k_m'} H_2 O + \underbrace{k_5' k_a'}_{k_n'}} Cl \right)$$

$$k_{obs} = k_1 |H_2 O| \left(1 - \frac{k_2}{k_2 + k_m |H_2 O| + k_n |Cl|} \right) + k_1' |Cl| \left(1 - \frac{k_2' C}{k_2' + k_m' |H_2 O| + k_n' |Cl|} \right)$$