MARIA TERESA SÁ DIAS DE VASCONCELOS
LICENCIADA EM QUÍMICA (U. P.)

DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA (pH e pM) DE CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

DISSERTAÇÃO PARA DOUTORAMENTO EM QUÍMICA NA FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO

CENTRO DE INVESTIGAÇÃO EM QUÍMICA (U. P.)
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO

PORTO
1983

MARIA TERESA SÁ DIAS DE VASCONCELOS
LICENCIADA EM QUÍMICA (U. P.)

DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA (pH e pM) DE CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

DISSERTAÇÃO PARA DOUTORAMENTO EM QUÍMICA NA FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO

CENTRO DE INVESTIGAÇÃO EM QUÍMICA (U. P.)
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO

PORTO
1983

Ao meu pai

RESUMO

Apresenta-se um estudo feito para avaliar as vantagens e limitações do método potenciométrico, para determinação de constantes de formação de complexos de catiões metálicos em solução aquosa, que consiste em medir simultâneamente pH e pM, respectivamente com eléctrodos de vidro e com eléctrodos selectivos de iões, e tratar os dados experimentais por mínimos quadrados não lineares (para o que se usou o programa MINIQUAD). Genèricamente, conclui-se que a medição simultânea de duas variáveis é vantajosa relativamente à de uma única (o pH, em geral) especialmente quando os sistemas em estudo são bastante complexos, por diversas razões: permite obter um conhecimento mais detalhado do sistema, com resultados mais precisos, e maior rapidez de execução do programa de cálculo. Por repetição das determinações a três temperaturas diferentes, é possível verificar a consistência dos resultados e determinar os parâmetros ΔH^0 e ΔS^0 referentes às constantes determinadas.

O estudo feito incluiu também uma análise da qualidade de resposta dos eléctrodos selectivos de membrana cristalina utilizados (ver adiante os catiões incluídos no estudo), quando usados em presença de complexantes; bem como a análise de um processo de calibração do eléctrodo de vidro, alternativo aos vulgarmente utilizados, que se usou nas medições da concentração de catião hidrogénio.

Foram determinadas constantes de formação para os sistemas binários envolvendo catiões prata(I), cobre(II) e cádmio(II) e imidazola e outros três ligandos derivados deste (1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas, alquil = H, CH_3, C_2H_5), que têm carácter anfiprótico, em meio neutro ou ligeiramente alcalino. Foram detectadas, além de complexos com ligandos neutros, complexos desprotonados e complexos protonados. Os resultados obtidos são discutidos globalmente com vista a esclarecer, por exemplo, eventuais modos alternativos de coordenação dos ligandos relativamente à coordenação pelo azoto piridínico do anel imidazólico, ou seja, a possibilidade do grupo amida actuar como coordenador na presença do anel imidazólico, e o modo como ocorre a desprotonação e a protonação dos complexos . Apesar da coe-

rência observada entre os resultados obtidos para os diversos sistemas, os dados potenciométricos não permitem tirar conclusões seguras sobre tais aspectos, porque estes exigem uma descrição em termos de constantes microscópicas. No que diz respeito, por exemplo, aos complexos desprotonados, é impossível distinguir se a desprotonação ocorre numa molécula de ligando heterocíclico ou numa molécula de água da esfera de coordenação (com formação de hidroxocomplexos mistos).

ABSTRACT

An evaluation of the advantages and limitations of the potentiometric techniques with simultaneous measurement of pH (glass electrode) and pM (ion selective electrodes) and least squares adjustment of the results (by program MINIQUAD) for the determination of stability constants of metal complexes in aqueous solution has been performed. It has been concluded that simultaneous measurement of two concentration variables instead of on (pH, in general) is specially advantageous when the metal ligand systems include a lot species, because a better description of the systems (with more precise results) is achieved, and shorter computing times are necessary. It has been found that by repeating the measurements at three different temperatures the consistency of interpretative models and their results could be verified and thermodinamic parameters (ΔH^0 e ΔS^0) for the established equilibria could be obtained.

The performance of crystaline membrana ion selective electrodes for silver(I), copper(II) and cadmium(II) when used for the determination of stability constants (i. e., in the presence of ligands) has been evaluated; as well as an alternative procedure, wich was used instead of acid-base titrations, for calibration of glass electrodes as probes for concentrations of H^+ in neutral ou weakly acid/alkaline solutions.

Stability constants have been determined in neutral or weakly alkaline solution, for binary systems in which the metal ions are silver(I), copper(II) and cadmium(II) and the ligands are imidazole and its derivatives 1-(2-carbamylethyl)-2-alkyl)imidazoles (alkyl = H, CH_3, C_2H_5). All these ligands are anpholytes, and protonated and de-protonated complexes as well as complexes with neutral ligands have been identified. The results as an whole have been discussed in order to find whether coordination of the ligands through the amide group instead of the pyridinic nitrogen of the imidazole ring might have occured and how protonation or de-protonation coccurs in the complexes. Although results for different systems have been found to be consistent, no definite conclusions have been obtained potentiometric data provide only macroscopic constants while microscopic cons

tants are required to describe situations like these. For instance, it is impossible to distinguish de-protonation in the coordinated organic ligand from de-protonation in coordinated water (i. e:, formation of mixed hidroxocomplexes) when only potentiometric data are available.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto (Linha 4A - Construção e Aplicação de Eléctrodos Selectivos de Iões), sob a supervisão do Professor Doutor Adélio Alcino Sampaio e Castro Machado, a quem desejo exprimir o meu apreço pela criteriosa e valiosa orientação bem como a minha gratidão por todo o apoio, amizade e gentilezas dispensados ao longo dos anos em que me vem sendo dada a honra de com ele colaborar.

Ao INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA, agradeço a concessão de uma bolsa de estudo, a tempo total, no País, a qual tornou possível a realização deste trabalho, e também o subsídio que solicitei (e espero que venha a ser concedido...) para comparticipação em todas as despesas inerentes à execução gráfica desta Tese.

Ao DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO agradeço todas as facilidades concedidas, em particular a dispensa de serviço docente, e aos meus COLEGAS do mesmo DEPARTAMENTO agradeço todo o apoio, encorajamento e amizade dispensados. Ao Sr. António Júlio Teixeira de Sousa agradeço reconhecida todo o empenho e cuidado com que colaborou na execução de trabalhos de rotina inerentes à parte experimental e de cálculo. À Sr^{a}. D. Maria Isabel R.G.F. Sampaio agradeço também todo o apoio prestado.

Ao LABORATÓRIO DE CÁLCULO AUTOMÁTICO DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO e a todo o seu pessoal quero agradecer as facilidades concedidas na utilização de meios técnicos para efectuar cálculos inerentes a este trabalho.

Ao Sr. António Branco Ameixoeira o meu reconhecimento pelo empenho, cuidado e paciência que pôs na dactilografia desta Tese.

Finalmente quero ainda expressar o meu agradecimento a todos os que de algum modo contribuiram para a concretização deste trabalho.

INDICE

Pág.

PARTE I

INTRODUÇÃO GERAL 1

1.1 - OBJECTIVOS DO TRABALHO 2

1.1.1 - Processo potenciométrico de determinação de constantes de formação de complexos envolvendo medição simultânea de duas concentrações 3

1.1.2 - Estudos de complexação em solução dos catiões prata (I), cobre(II) e cádmio(II) com derivados da imidazola 5

1.2 - ORGANIZAÇÃO DA TESE 7

1.3 - OBSERVAÇÃO SOBRE A NOTAÇÃO USADA 9

PARTE II

DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS DOS CATIÕES PRATA(I), COBRE(II) E CÁDMIO(II) COM IMIDAZOLA E 1-(2-CARBAMOILETIL)-2-ALQUILIMIDAZOLAS 10

2.1 - ALGUNS ASPECTOS DA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DE IMIDAZOLAS E AMIDAS 11

2.1.1 - Imidazolas 12

2.1.2 - Amidas 16

2.1.3 - Complexos mistos ou ternários 17

2.1.4 - Conclusões 19

BIBLIOGRAFIA 21

2.2 - EQUILÍBRIOS DE PROTÓLISE 24

2.2.1 - Condições experimentais 25

2.2.1.1 - Recolha de dados experimentais 25

2.2.1.2 - Modelos de cálculo analisados 25

2.2.1.3 - Importância do valor da constante de auto-protólise da água nos valores experimentais das constantes de acidez de ácidos fracos 32

2.2.2 - Resultados para as constantes de protólise e sua discussão 37

2.2.2.1 - Imidazola 37

2.2.2.2 - 1-(2-Carbamoiletil)-2-alquilimidazolas 40

2.2.2.3 - Acrilamida e acetamida 42

2.2.2.4 - 1-Metilimidazola e 1,2-dimetilimidazola 46

2.2.2.5 - Discussão sobre o significado da constante de desprotonação das 1-(2-carbamoiletil)--2-alquilimidazolas 46

2.2.3 - Resultados para os parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0 e sua discussão 50

2.2.4 - Conclusões 56

BIBLIOGRAFIA 57

2.3 - COMPLEXOS DE CATIÃO PRATA(I) COM IMIDAZOLA 59

2.3.1 - Condições experimentais 60

2.3.1.1 - Recolha de dados experimentais 60

2.3.1.2 - Modelos de cálculo analisados 70

2.3.2 - Resultados e sua discussão 72

2.3.2.1 - Espécies de carga 1+ 78

2.3.2.2 - Espécies neutras (desprotonadas) 83

2.3.2.3 - Espécie de carga 2+ (protonada) 90

BIBLIOGRAFIA 93

2.4 - COMPLEXOS DE CATIÃO PRATA(I) COM 1-(2-CARBAMOILETIL)-2-ALQUILIMIDAZOLAS 94

2.4.1 - Condições experimentais 95

2.4.1.1 - Recolha de dados exeprimentais 95

2.4.1.2 - Modelos de cálculo analisados 95

2.4.2 - Resultados e sua discussão 109

2.4.2.1 - Espécies de carga 1+ 109

2.4.2.2 - Espécies neutras (desprotonadas) 125

2.4.2.3 - Espécies de carga 2+ (protonadas) 135

BIBLIOGRAFIA 139

2.5 - COMPLEXOS DE CATIÃO COBRE(II) COM IMIDAZOLA 140

2.5.1 - Condições experimentais 141

2.5.1.1 - Recolha de dados experimentais 141

2.5.1.2 - Modelos de cálculo analisados 141

2.5.2 - Resultados e sua discussão 154

2.5.2.1 - Espécies de carga 2+ 157

2.5.2.2 - Espécies de carga 1+ (desprotonadas) 163

BIBLIOGRAFIA 168

2.6 - COMPLEXOS DE COBRE(II) COM 1-(2-CARBAMOILETIL)-2-ALQUILIMIDAZOLAS 170

2.6.1 - Condições experimentais 171

2.6.1.1 - Recolha de dados experimentais 171

2.6.1.2 - Modelos de cálculo analisados 190

2.6.2 - Resultados e sua discussão 191

2.6.2.1 - Espécies de carga 2+ 191

2.6.2.2 - Espécies de carga 1+ (desprotonadas) 202

2.6.2.3 - Espécies de carga >2 (protonadas) 207

BIBLIOGRAFIA 211

2.7 - COMPLEXOS DE CATIÃO CÁDMIO(II) COM IMIDAZOLA 212

2.7.1 - Condições experimentais 213

2.7.1.1 - Recolha de dados experimentais 213

2.7.1.2 - Modelos de cálculo analisados 213

2.7.2 - Resultados e sua discussão 224

2.7.2.1 - Espécies de carga 2+ 224

2.7.2.2 - Espécies de carga 1+ (desprotonadas) 229

BIBLIOGRAFIA 232

2.8 - COMPLEXOS DE CATIÃO CÁDMIO(II) COM 1-(2-CARBAMOILETIL)-2--ALQUILIMIDAZOLAS 233

2.8.1 - Condições experimentais 234

2.8.1.1 - Recolha de dados experimentais 234

2.8.1.2 - Modelos de cálculo analisados 254

2.8.2 - Resultados e sua discussão 258

2.8.1.2 - Espécies de carga 2+ 259

2.8.2.2 - Espécies de carga 1+ (desprotonadas) 264

2.8.2.3 - Espécies de carga >2 (protonadas) 265

BIBLIOGRAFIA 267

2.9 - ANÁLISE GLOBAL DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES 268

2.9.1 - Complexos binários de carga eléctrica igual a do ião central 269

2.9.2 - Complexos de carga eléctrica inferior à do catião metálico (complexos desprotonados) 276

2.9.3 - Complexos de carga eléctrica superior à do catião metálico (complexos protonados) 283

BIBLIOGRAFIA 290

PARTE III

AVALIAÇÃO GLOBAL DA TÉCNICA EXPERIMENTAL USADA NOS ESTUDOS DE EQUILÍBRIO QUÍMICO (MEDIÇÃO DE pH, COM ELÉCTRODO DE VIDRO, E DE pM, COM ELÉLECTROS SELECTIVOS DE IÕES): CONCLUSÕES. 292

3.1 - REVISÃO CRITICA DA LITERATURA 293

3.1.1 - Breve referência à potenciometria directa 294

3.1.1.1 - Força iónica constante 295

3.1.1.2 - Potenciais de junção residuais 296

3.1.1.3 - Espécies interferentes 297

3.1.2 - Eléctrodos de vidro selectivos para catião hidrogénio 298

3.1.2.1 - Variação do potencial de assimetria 298

3.1.2.2 - Variação da resistência eléctrica com a temperatura 299

3.1.2.3 - Interferências (catiões de metais alcalinos) 299

3.1.2.4 - Calibração 300

3.1.2.4.1 - Considerações gerais 300

3.1.2.4.2 - Método de calibração 301

3.1.3 - Eléctrodos selectivos para catiões metálicos 306

3.1.3.1 - Resposta dos eléctrodos em presença de complexantes (nomeadamente, limite inferior de resposta linear) 307

3.1.3.1.1 - Natureza do complexante 307

3.1.3.1.2 - Modo de preparação e estado físico das membranas 316

3.1.3.1.3 - Condicionamento e tratamento prévio dos eléctrodos 317

3.1.3.2 - Tempos de resposta e estabilidade 317

3.1.3.3 - Conclusões 318

BIBLIOGRAFIA 320

3.2 - ELÉCTRODO SELECTIVO PARA O CATIÃO HIDROGÉNIO (VIDRO) 322

3.2.1 - Calibração com soluções padrões de ácidos (bases) muito fortes ou com constantes de protólise 323

3.2.1.1 - Calibração com ácidos (bases) muito fortes 323

3.2.1.2 - Calibração com ácidos (bases) com constantes de protólise 329

3.2.1.3 - Conclusões 333

3.2.2 - Calibração com soluções padrões idênticas aos padrões primários mas com força iónica ajustada 334

3.2.2.1 - Descrição do método 334

3.2.2.2 - Discussão dos resultados 336

BIBLIOGRAFIA 340

3.3 - ELÉCTRODOS SELECTIVOS PARA CATIÕES METÁLICOS 341

3.3.1 - Estado físico das membranas dos eléctrodos após permanência em soluções com complexantes 342

3.3.2 - Características dinâmicas da resposta 343

3.3.3 - Comportamento dos eléctrodos a diferentes temperaturas 349

3.3.4 - Avaliação da qualidade dos resultados 353

3.3.5 - Conclusões 358

BIBLIOGRAFIA 359

3.4 - APRECIAÇÃO GLOBAL DO MÉTODO. CONCLUSÕES 361

3.4.1 - Execução e qualidade do ajuste computacional dos resultados 362

3.4.1.1 - Factor de concordância, R 362

3.4.1.2 - Valores de χ^2 estatístico 363

3.4.1.3 - Tempo de execução do programa MINIQUAD em cada série de determinações 364

3.4.2 - Discrepâncias nos valores das constantes de formação e complexidade do sistema 365

3.4.3 - Considerações de ordem experimental sobre a medição simultânea de duas variáveis 371

3.4.4 - Conclusões finais 374

BIBLIOGRAFIA 376

PARTE IV

PARTE EXPERIMENTAL E TRATAMENTO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS 378

4.1 - PARTE EXPERIMENTAL 379

4.1.1 - Equipamento 379

4.1.2 - Reagentes e soluções 382

4.1.3 - Ensaios 385

4.1.4 - Utilização dos Eléctrodos 387

BIBLIOGRAFIA 389

4.2 - TRATAMENTO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS 390

4.2.1 - Cálculo das constantes de formação 390

4.2.1.1 - Método e programa utilizados 390

4.2.1.2 - Entrada de dados 392

4.3.1.3 - Saída de resultados 392

4.2.1.4 - Tempo de execução 395

4.2.1.5 - Modelos de cálculo 396

4.2.1.6 - Técnicas de ajuste 397

4.2.2 - Alguns factos observados no tratamento de dados com o programa MINIQUAD 401

4.2.2.1 - Influência do número de variáveis medidas no processo de ajuste 401

4.2.2.2 - Um exemplo das vantagens dos métodos computacionais: detalhe que permitem obter na descrição do sistema 402

4.2.2.3 - Influência da composição do titulante na qualidade dos resultados 404

4.2.2.4 - Influência da técnica de cálculo nos valores do parâmentro estatístico χ^2 407

4.2.3 - Cálculo de resultados finais 409

BIBLIOGRAFIA 410

APÊNDICES 411

APÊNDICE 1 - Determinação da constante de autoprotólise da água a diferentes temperaturas 412

APÊNDICE 2 - Verificação dos métodos experimental e de cálculo por determinação das constantes de protólise do ácido bórico e do anião hidrogenofosfato 415

APÊNDICE 3 - Determinação dos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0 associados aos equilíbrios químicos 419

APÊNDICE 4 - Estabelecimento dos diagramas de distribuição 423

APÊNDICE 5 - Interacção do catião metálico com o anião nitrato do electrólito de suporte 429

APÊNDICE 6 - Determinação de potenciais de junção residuais 432

APÊNDICE 7 - Cálculo da concentração de catião hidrogénio nas soluções tampão utilizadas (força iónica 0,1M) 435

APÊNDICE 8 - Teste de ausência de carbonato em soluções de hidróxido de sódio 440

APÊNDICE 9 - Ausência de contribuição do ligando para a força iónica das soluções 446

APÊNDICE 10 - Correcção da variação de volume de soluções com a temperatura 448

APÊNDICE 11 - Cálculo do $\mathcal{R}_{lim}$ na determinação de constantes de protólise 450

SÍMBOLOS

a_X	actividade da espécie X livre
α	fracção molar
β	constante global de formação de um complexo
C_X	concentração analítica da espécie X
c_X	concentração da espécie X livre
D_t	densidade da água a t^0C
ΔG	variação da energia livre de Gibbs correspondente a uma determinada transformação
ΔH	variação da entalpia correspondente a uma determinada transformação
ΔS	variação da entropia correspondente a uma determinada transformação
E	diferença de potencial entre o eléctrodo indicador e o eléctrodo de referência
E_j	potencial de junção residual
$E^{0'}$	potencial formal de um determinado eléctrodo
F	constante de Faraday
f_X	factor de actividade da espécie X
I	força iónica
K	constante parcial de formação de um complexo
K_a	constante de acidez
K_{ag}	constante de autoprotólise da água
LH	ligando na forma neutra
M	catião metálico
M_X	massa molar da espécie X
m_X	massa da espécie X
pY	-log Y (Y = C_X, a_X, c_X ≡X dependendo do contexto)

R	factor de concordância R ou constante dos gases ideais ou coeficiente de correlação da regressão linear, dependendo do contexto
$\mathcal{R}_{lim}$	$\mathcal{R}$ limite
ρ	coeficiente de correlação do programa MINIQUAD
s	declive da equação de Nernst para um determinado eléctrodo
σ	desvio padrão
T	temperatura absoluta, K
t	temperatura, °C, ou tempo, dependendo do contexto
V ou v	volume de uma determinada solução
χ^2	parâmetro estatístico
z	carga iónica de M, incluindo sinal

ABREVIATURAS

Ac^-	anião acetato
BIPI	2,2'-dipiridilo
1-BIm	1-butilimidazola
B.M.	balanço material
CEIm	1-(2-carbamoiletil)-2-etilimidazola
CIm	1-(2-carbamoiletil)imidazola
CMIm	1-(2-carbamoiletil)-2-metilimidazola
DEN	dietilenotriamina
D.K.K.	Denki Kagaku Keike Co.
1,2-DMIm	1,2-dimetilimidazola
DTPA	ácido dietilenotriaminapentaacético
EDPA	ácido etano-1-hidroxo-1,1-difosfónico
EDTA	ácido etilenodianino-N,N,N',N'-tetraacético
EGTA	ácido etilenoglicol-bis-(2-aminoetileter)-N,N,N',N'-tetraacético
2-EIm	2-etilimidazola
E.S.I.	elêctrodos selectivos de iões
GLI	glicina
IDA	ácido iminodiacético
Im	imidazola
L.I.R.L.	limite inferior de resposta linear
1-MIm	1-metilimidazola
2-MIm	2-metilimidazola
4-MIm	4-metilimidazola
N.B.S.	National Bureau of Standards
NTA	ácido nitrilotriacético
PHEN	1,10-fenantrolina

PIC	ácido 2-piridinocarboxílico (ou ácido 2-picolínico)
P-1-VIm	poli-1-vinilimidazola
TETREN	tetraetilenopentaamina
TRIEN	trietilenotetraamina
TSC	tiossemicarbazida

PARTE I

INTRODUÇÃO GERAL

1.1 - OBJECTIVOS DO TRABALHO

Os objectivos do presente trabalho foram duplos: por um lado, avaliar o processo potenciométrico para a determinação de constantes de formação de complexos que envolve medição simultânea de duas variáveis, em comparação com o processo habitual em que se mede apenas uma variável (em geral o pH); por outro lado, estudar a complexação com catiões metálicos em solução de ligandos derivados do imidazola que contêm o substituinte 2-carbamoiletilo no azoto pirrólico (mais exactamente, 1-(2-carbamoiletil)imidazola e 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas), para tentar esclarecer modos de coordenação e fenómenos de desprotonação e protonação dos complexos formados com ligando na forma neutra.

1.1.1 - Processo potenciométrico de determinação de constantes de formação de complexos envolvendo medição simultânea de duas concentrações

Em estudos de equilíbrio químico em solução para determinação das constantes de formação de complexos, à medida que os métodos experimentais e de cálculo se vão aperfeiçoando, vem-se tornando cada vez mais evidente a conveniência e, por vezes, mesmo a necessidade (nos sistemas mais complicados), de medir paralelamente a concentração livre de duas ou mais espécies; em geral, tem-se recorrido preferencialmente à medição da concentração livre de catião metálico, pM, a par da medição da concentração livre de catião hidrogénio, pH, por ser muito reduzido o número de casos em que é possível medir a concentração livre de ligando, pL.

Na medição de pH usam-se geralmente eléctrodos de vidro. Para a medição de pM têm sido utilizados, em alguns casos, eléctrodos clássicos, mas como o número de sistemas em que estes últimos eléctrodos apresentam comportamento reversível é bastante limitado e como a sua utilização é pouco cómoda (principalmente no que diz respeito aos eléctrodos de amálgama), a grande maioria dos estudos de equilíbrio em solução têm sido efectuados apenas com base na medição de pH.

Com o aparecimento dos eléctrodos selectivos de iões, no final da década de 60, abriram-se novas prespectivas aos estudos de equilíbrio químico por métodos potenciométricos. As características de selectivadade destes eléctrodos, bem como a comodidade de utilização dos mesmos, permitiram ampliar o número de casos em que é possível medir a concentração de catião metálico livre em solução.

Um dos objectivos deste trabalho consistiu em analisar as vantagens que, nos estudos potenciométricos de equilíbrio químico, advêm da medição simultânea de duas variáveis relativamente à medição de uma só variável e paralelamente, avaliar as potencialidades dos eléctrodos selectivos de iões para a determinação de constantes de formação de complexos. Para o concretizar, efectuou-se o estudo de diversos sistemas, uns já bem analizados e descritos mais ou menos abundantemente na literatura, outros estudados pela primeira vez (ver 1.1.2), medindo conjuntamente as concentrações livres de catião hidrogénio, com eléctrodo de vidro, e de catião metálico, com eléctrodos de membrana sólida (selectivos para catiões cobre(II), cádmio(II) e prata(I)). Os resultados foram tratados (por computação, por a-

juste de mínimos quadrados não lineares), em conjunto ou considerando isolada e sucessivamente cada uma das variáveis medidas. Com este procedimento procurou-se, por um lado, avaliar a técnica que envolve medições de duas variáveis em termos do detalhe e da exactidão de resultados que permite obter para cada sistema, comparativamente com o que é possível conseguir quando o estudo dos mesmos sistemas incide sòmente sobre dados de uma única variável. Por outro lado, procurou-se avàliar a qualidade de resposta dos eléctrodos selectivos para catiões metálicos, em metições por potenciometria directa, na presença de complexantes.

Como é óbvio, este último objectivo condicionou inteiramente a selecção dos catiões metálicos utilizados neste trabalho: concretamente, o estudo foi limitado aqueles catiões para os quais existam eléctrodos selectivos, ou seja, os já referidos catiões prata(I), cobre(II) e cádmio(II) (tentou-se também o estudo dos complexos de catião chumbo(II) com os mesmos ligandos (ver adiante), mas sem êxito, devido à formação sistemática de espécies insolúveis).

1.1.2 - Estudos de complexação em solução dos catiões prata(I), cobre(II) e cádmio(II) com derivados da imidazola

Concretamente, procedeu-se ao estudo, em meio aquoso e a valores de pH relativamente próximos do pH fisiológico, do comportamento de sistemas binários constituídos pelos catiões prata(I), cobre(II), e cádmio(II) com alguns derivados da imidazola que contêm o substituinte 2-carbamoiletilo ($-CH_2CH_2CONH_2$) no azoto pirrólico ($\geq N(1)$), nomeadamente: 1-(2-carbamoiletil)imidazola, CIm, 1-(2-carbamoiletil)-2-metilimidazola, CMIm, e 1-(2-carbamoiletil)-2-etilimidazola, CEIm. Estes sistemas foram escolhidos pelas razões a seguir referidas.

A química da imidazola tem despertado um considerável interesse devido à sua presença na L-histidina que, como se sabe, desempenha um papel importante nos mecanismos de catálise enzimática e nas ligações de metais e proteínas e enzimas.

Estudos realizados, principalmente na última década, permitiram concluir que a coordenação de certos catiões metálicos de transição, como, por exemplo, o catião cobre(II), a átomos de azoto heteroaromáticos pertencentes, por exemplo, a anéis imidazólicos, reforça o poder coordenador de grupos amida pertencentes, por exemplo, a glicinamidas e a péptidos (citam-se os dois tipos de ligando que têm sido mais estudados).

No entanto, questões deste tipo encontram-se ainda incompletamente esclarecidas. Os sistemas estudados neste trabalho poderiam funcionar como modelos bastante simples para elucidar a situação, pois contêm, simultaneamente, um grupo de cada um dos dois tipos referidos: azoto heteroaromático e amida primária.

Concretamente, a este respeito, constituiram objectivos do presente estudo, os seguintes: avaliação da influência do substituinte 2-carbamoiletilo no poder coordenador do $\geq N(3)$ do anel imidazólico; análise do carácter ambidentado dos ligandos e da possibilidade do grupo amida actuar como coordenador na presença do anel heteroaromático; e, ainda, comparação das estabilidades dos complexos dos vários ligandos com um mesmo catião metálico (efeito dos substituintes alquílicos no poder coordenador do ligando) e comparação das estabilidades relativas dos complexos dos diferentes catiões metálicos com cada um dos ligandos estudados.

Antes de iniciar o estudo dos sistemas mencionados foi necessário proceder à determinação das constantes de protólise dos respectivos li

gandos, uma vez que não existiam na literatura dados a esse respeito.

Foram, também, determinadas constantes de formação dos complexos de imidazola, Im, com os mesmos catiões metálicos que intervêm nos restantes sistemas estudados. Embora estes complexos de imidazola já tenham sido objecto de trabalhos anteriores, descritos na literatura, o seu estudo, em condições experimentais identicas às utilizadas para os restantes sistemas, foi considerado oportuno para fins comparativos, relativamente aos sistemas estudados pela primeira vez.

1.2 - ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese divide-se basicamente em três partes (além desta introdução, que se considera uma primeira parte).

Na segunda parte apresentam-se os resultados dos estudos de equilíbrio químico dos sistemas metal-ligando já mencionados. Após uma revisão da literatura relevante sobre as características estruturais e o comportamento, em solução aquosa, dos catiões metálicos e dos ligandos estudados, no capítulo 2.1, apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos para as constantes de protólise dos ligandos, no capítulo 2.2, e para as constantes de formação dos complexos de catião prata(I), nos capítulos 2.3 (Im) e 2.4 (CIm, CMIm e CEIm), de catião cobre(II), nos capítulos 2.5 (Im) e 2.6 (CIm, CMIm e CEIm), e de catião cádmio(II), nos capítulos 2.7 (Im) e 2.8 (CIm, CMIm e CEIm). Finalmente, no capítulo 2.9, procede-se a uma discussão global e comparativa dos resultados obtidos para os diversos sistemas e tiram-se as conclusões possíveis, tendo em conta os objectivos atrás mencionados.

Na terceira parte apresentam-se os resultados e conclusões do estudo feito para análise da validade (em termos da qualidade dos resultados obtidos) da técnica experimental utilizada na determinação das constantes de equilíbrio (medição, além do pH, de uma segunda variável, pM, com eléctrodos selectivos de iões).

Primeiramente, no capítulo 3.1, procede-se a uma revisão da literatura relativa aos estudos sobre eléctrodos selectivos de iões que envolvem exclusivamente os aspectos relevantes para a avaliação das vantagens e das limitações da utilização de eléctrodos selectivos para catião hidrogénio (vidro) e para os catiões prata(I), cobre(II) e cádmio(II) (membrana sólida), em estudos de equilíbrio químico em solução aquosa. Seguidamente, no capítulo 3.2, descrevem-se e analisam-se os estudos feitos sobre alguns aspectos da utilização de eléctrodos selectivos ao catião hidrogénio em problemas deste tipo, nas condições em que foram usados neste trabalho. No capítulo 3.3 descrevem-se e discutem-se alguns resultados obtidos sobre o comportamento manifestado pelos eléctrodos selectivos usados, quer no decurso dos estudos de equilíbrio químico efectuados para determinação de constantes de equilíbrio, quer ainda em algumas situações pontuais cujo estudo se considerou pertinente para a interpretação dos resultados obtidos nesse estudo. Finalmente, no capítulo 3.4, avaliam-se globalmente os resultados a que se chegou pa

ra as constantes de formação dos complexos dos diversos sistemas estudados e, a partir de uma análise comparativa dos resultados obtidos com base na medição experimental de duas variáveis, pM e pH, e com base na medição de apenas uma destas variáveis, tiram-se conclusões sobre as vantagens e as limitações da medição simultânea de duas variáveis em estudos potenciométricos de equilíbrio químico.

Em estudos desta índole, a avaliação do método experimental passa, necessariamente, pela análise dos resultados obtidos no tratamento estatístico computacional dos dados experimentais. Consequentemente, a validade do método experimental e a validade do método de cálculo utilizado não podem ser testadas de um modo inteiramente independente mas, por uma questão de organização do texto, diferiu-se para mais tarde (parte 4, capítulo 4.2) a discussão de aspectos dos resultados que mais directamente se ligam com a avaliação do método de cálculo.

Finalmente, numa quarta parte, apresentam-se os detalhes experimentais e de cálculo.

Na capítulo 4.1 apresentam-se os detalhes de ordem experimental. No já referido capítulo 4.2 faz-se uma descrição sumária das características do programa de cálculo usado, o programa MINIQUAD, refere-se o modo como este programa foi aplicado no presente trabalho, particulármente no que diz respeito às sequências de cálculo utilizadas (ver 1.1.3), e destacam-se alguns factos observados no tratamento matemático dos dados, que se consideram com interesse para a avaliação do próprio método de cálculo.

Em apêndices, chamados ao longo do texto, discutem-se diversas questões de pormenor que se consideram de interesse referir, para esclarecer situações pontuais ou por terem servido de base a procedimentos experimentais ou de cálculo, descritos na literatura, que foram usados no trabalho.

1.3 - OBSERVAÇÃO SOBRE A NOTAÇÃO UTILIZADA

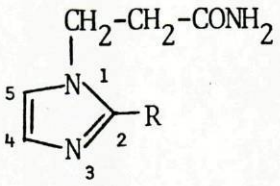
Como já se referiu, a análise matemática dos resultados experimentais foi efectuada computacionalmente, através do programa MINIQUAD. Chama-se a atenção desde já para o facto de, na utilização deste programa, se terem usado, sucessivamente, duas sequências de cálculo diferentes: concretizando, usou-se numa primeira fase do trabalho (estudo dos complexos de catião prata(I) com os diversos ligandos referidos) uma sequência de cálculo que se baseava na forma desprotonada do ligando, L^-, e, numa fase posterior (estudos dos complexos de catião cobre(II) e de catião cádmio(II)), por razões que serão referidas em 4.2.1.6, um sequência diferente, baseada na forma protonada do ligando, LH_2^+. Este procedimento provocou uma incoerência de notação formal entre os resultados apresentados para os sistemas de catião prata(I) e para os restantes sistemas. No entanto, os dois tipos de constantes de formação globais usadas são equivalentes e facilmente convertíveis um no outro, como é óbvio.

P A R T E II

DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS DOS CATIÕES PRATA(I), COBRE(II) E CÁDMIO(II) COM IMIDAZOLA E 1-(2-CARBAMOILETIL)-2-ALQUILIMIDAZOLAS.

2.1 - ALGUNS ASPECTOS DA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DE IMIDAZOLAS E AMIDAS

Os ligandos estudados, 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas,



, R=H(CIm), CH_3(CMIm) e C_2H_5(CEIm), incluem dois componentes, o anel imidazólico e o grupo amida, que intervêm como núcleos coordenadores de catiões de metais de transição em ligandos com interesse biológico. O interesse de que o anel imidazólico tem sido objecto como ligando provém, em grande parte, da sua presença em resíduos da L-histidina existente em enzimas e metaloproteínas. Por outro lado, o conhecimento das propriedades coordenadoras do grupo amida tem igualmente interesse por este fazer parte de cadeias peptídicas.

A complexidade dos ligandos biológicos e afins torna difícil um estudo quantitativo e detalhado da sua complexação a catiões metálicos. Por esta razão este estudo tem sido feito com base no comportamento de ligandos mais simples. Assim, não espanta que sejam em número muito elevado os estudos realizados sobre a química de coordenação de metais de transição por imidazolas (ver, por exemplo, [1]), amidas (ver, por exemplo, [2,3]) e por ligandos com ambos os grupos simultaneamente, como por exemplo glicilhistidina[4-6] e glicilhistidilglicina[7]; são também numerosos os estudos realizados sobre complexos mistos em que o catião é complexado por dois ligandos distintos cada um contendo um dos referidos grupos (ver, por exemplo [8-10]).

As 1-(2-carbamoiletil)imidazolas são ligandos relativamente simples, do tipo que contém simultaneamente os dois grupos e foram usados por possibilitarem um estudo mais permenorizado do comportamento do anel imidazólico e do grupo amida quando coexistem num mesmo sistema, mais precisamente, neste caso, num mesmo ligando.

Nesta secção referem-se sumariamente os aspectos da química de coordenação em solução das imidazolas e das amidas que se afiguram relevantes para a discussão dos resultados obtidos no estudo realizado.

2.1.1 - Imidazolas

O azoto piridínico

As propriedades coordenadoras do azoto piridínico (≥N(3)) do anel imidazólico são actualmente bem estabelecidas: o referido átomo possui um dupleto de electrões não compartilhado e é o coordenador preferencial de catiões metálicos e do protão (pK_{a_1} (catião imidazólico) ≃ 7)[1].

Em termos de dureza e macieza[11-13] o azoto pode considerar-se com carácter intermédio entre o oxigénio (duro) e o fósforo (macio). Na realidade, as amidas formam ligações bastantes fortes quer com catiões do tipo *a* ou duros quer com catiões do tipo *b* ou macios[3]. Por outro lado verifica-se[14,15] que os valores das constantes de estabilidade dos complexos de catiões tipicamente *b*, como catião cobre(I), com ligandos com azoto como átomos coordenadores, são superiores aos de catiões de carácter intermédio, como catião cobre(II). Isto poderá significar, embora o critério seja falível, que o amoníaco forma ligações mais fortes com aceitadores *b* que com os aceitadores *a*. O mesmo se passa com a imidazola[14, 15].

Este ligando (a coordenar pelo ≥N(3)) embora seja menos eficaz que o amoníaco como dador de densidade electrónica σ tem, em contrapartida, um certo carácter aceitador de densidade electrónica π. Esta última característica é a responsável pela inesperada estabilidade (se esta for apreciada exclusivamente por meio de critérios de basicidade) dos complexos de imidazola com catiões de metais de transição, relativamente ao complexos de amoníaco para os mesmos catiões e nas mesmas condições[14, 15]. De facto, no que respeita à basicidade e ao carácter aceitador de electões π, as propriedades da imidazola são intermédias entre as das aminas saturadas, tais como o amoníaco, e as das azinas, por exemplo, a piridina. Mas, enquanto a basicidade decresce das aminas saturadas para as azinas, a capacidade para aceitar densidade electrónica π decresce no sentido inverso.

Azoto pirrólico

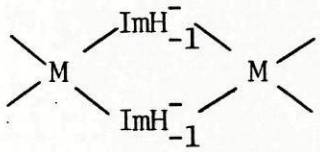
Quando o anel imidazólico se encontra substituido na posição 1 o azoto pirrólico (≥N(1)) não intervém directamente em equilíbrios de protólise ou de complexação.

Quando não ocorre a referida substituição o azoto pirrólico encontra-se protonado e, dó ponto de vista ácido-base, foi considerado neutro durante bastante tempo.

A desprotonação do azoto pirrólico em complexos de catiões de metais de transição, com coordenação do núcleo imidazólico pelo azoto (3) foi primeiramente sugerida por Pauling *et al*[16] (1940) para explicar a desprotonação de ferrihemoglobina verificada a pH≈9,5[17]. Freiser *et al*[18, 19] (1956) consideraram de novo a hipótese de desprotonação, com base em estudos de propriedades de complexos de vários catiões de metais da primeira série de transição com alguns derivados da imidazola, tais como 2-(2-piridil)-bezimidazola e 2-(2-piridil)-imidazolina, realizados por espectroscopia de I.V.[18] e potenciometria (pH)[19].

A síntese de diversos complexos de imidazola[20, 21] e derivados[22, 23] onde se verificou,por espectroscopia de I.V.[20,22,23] e R.M.N.[21],a ausência de protão ligado ao azoto pirrólico veio confirmar a possibilidade de ocorrência de desprotonação.

A imidazola é pois, quando desprotonada, um ligando ambidentado, podendo mesmo comportar-se como bidentado. O carácter bidentando manifesta-se em complexos polinucleares, onde um ou mais ligandos desprotonados funcionam como pontes[24-29],



.

Por seu turno, estudos de espectroscopia U.V.[30-34] e cinéticos[34], efectuados em meio fortemente alcalino, pH>10, permitiram concluir que a imidazola é um ácido muito fraco (em água) $pK_{a_2}(ImH^+)$ = 14-12, sendo a acidez atribuida à protólise do hidrogénio ligado ao azoto pirrólico.

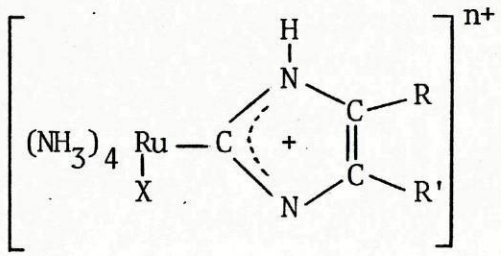
Em complexos de catião metálicos de transição, em que a coordenação ocorre no ≥N(3), a constante de acidez é normalmente superior à do ligando não coordenado[1]. Verifica-se que o abaixamento do pK_a provocado pela coordenação depende quer do catião metálico coordenado quer do ligando em que o anel imidazólico coordenador está incluído. Embora não seja possível ordenar de modo infalível os catiões metálicos de acordo com o abaixamento de pK_a que provocam num mesmo ligando, a experiência demonstra que, de uma maneira geral, para um mesmo ligando e para catiões metálicos da primeira série de transiçáó, o abaixamento de pK_a é maior para o catião cobre(II) que para os catiões cobalto(II), ferro(II), zinco(II) e niquel(II). Em casos em que o catião paládio(II) foi incluído entre os catiões estudados[35, 36] verificou-se que o abaixamento de pK_a foi superior ao provocado para qualquer catião da primeira série de transição. Para o catião prata(I), os escassos dados de que se dispõe[20, 22] sugerem que o abaixamento de pK_a será também dos mais elevados. Sundberg e Martin[1], com base em evidência ex

perimental vária, manifestam a opinião de que para a acidez do azoto pirrolico são mais importantes os efeitos electrónicos relacionados com a covalência da ligação metal-ligando (≥N(3)) do que propriamente a carga do catião metálico coordenado.

No caso de complexos com vários núcleos imidazólicos coordenados a um mesmo catião metálico[35], e que funcionam como ácidos polipróticos, os valores de pK_a crescem da primeira para a última protólise, como é habitual em qualquer outro ácido.

Átomos de carbono

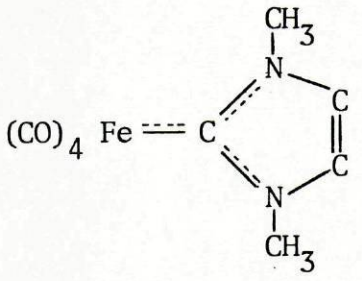
Existe evidência experimental de que o C(2) pode funcionar como átomo coordenador de metais de transição após desprotonação, especialmente quando os átomos de azoto do anel se encontram na forma protonada[37, 38] ou com substituintes[37-41]. Este tipo de comportamento foi encontrado, por exemplo, em complexos iónicos de Ru(II) e Ru(III) com amoníaco e imidazola ou derivados desta com substituintes nas posições 4 e 5, do tipo $[(NH_3)_4\ Ru(4,5\text{-}RR'Im)X]$ ($X=C\ell^-$, H_2O ou CO)[37, 38]. Os espectros de R.M.N. de protão obtidos para as espécies com Ru(II) diamagnético, em H_2O ou D_2O, são compatíveis com a fórmula de estrutura I, sendo (R=R'=H)[38]:



I

Os resultados da determinação da estrutura por raio X, do hexafluorofosfato do complexo (I), com $R=R'=CH_3$ e X=CO, confirmaram a existência da ligação catião metálico —C(2)[37].

Ligações do mesmo tipo foram admitidas, por exemplo, para complexos de Fe(0), estrutura(II)[39,40] e de Hg(II)[41].



II

Por outro lado, estudos cinéticos de deuterização de imidazola revelaram que os átomos de carbono do anel imidazólico, em especial o C(2), apresentam carácter ácido[42-44]. Desconhecem-se, no entanto, os valores das respectivas constantes de acidez, que serão, naturalmente, difíceis de determinar, não só por serem muito pequenas mas também por se tratar de microequilíbrios que são difíceis de distinguir do microequilíbrio de desprotonação do >N(1)-H.

A escassez de literatura, sobre a intervenção directa de átomos de carbono do anel imidazólico em equilíbrios de complexação ou ácido base permite concluir que este problema não tem sido muito estudado e, neste momento, se encontra longe de estar bem esclarecido.

2.1.2 - Amidas

A literatura sobre a química de coordenação do grupo amida em solução diz respeito, quase exclusivamente, a glicinamidas[2, 3], péptidos que contém glicina[45, 46] e outros péptidos[2, 3]. Destes estudos concluiu-se que as referidas amidas podem sofrer desprotonação em meio alcalino, sendo por isso ácidos fracos[1, 2].

Mesmo na forma protonada, $-CONH_2$ (amida primária) e -CONH- (amida secundária), o grupo amida pode coordenar catiões de metais de transição. Neste caso, a coordenação tem lugar no átomo de oxigénio que é, nas circunstâncias, o átomo mais básico do grupo[1, 2]. Quando ocorre desprotonação, a coordenação tem lugar invariavelmente no átomo de azoto que é, nestas condições, o átomo mais básico do grupo[1, 2]. Assim, se posteriormente à formação da ligação oxigénio-catião metálico e eventualmente em consequência dela, ocorrer desprotonação, esta será acompanhada de mudança na posição de coordenação para o átomo de azoto. Mais ainda, quando o átomo de azoto do grupo amida se encontrar ligado a um catião metálico, uma acidulação rápida da solução poderá provocar a protonação do átomo de oxigénio (o átomo mais básico do grupo, quando o azoto se encontra coordenado) sem que haja necessariamente ruptura da ligação azoto-catião metálico[1, 2].

Para ligandos do tipo referido anteriormente, a desprotonação do grupo amida é favorecida (abaixamento de pK_a) pela coordenação de catiões de metais de transição a outro átomo coordenador do mesmo ligando (inclusivamente ao oxigénio do próprio grupo)[2, 3]. O valor de pK_a depende do catião metálico coordenado e será tanto menor quanto mais estável for a ligação entre este e o átomo coordenador[2, 3].

Em complexos mistos, a que se fará referência posteriormente, o pK_a pode ser superior ao dos complexos binários correspondentes[47].

Ainda no caso de complexos mistos, e para situações comparáveis, o número de grupos amida desprotonados por molécula de ligando é inferior ao encontrado nos complexos binários[47].

Finalmente é de referir que, relativamente a amidas primárias simples, são muito escassos na literatura os estudos de determinação de constantes de acidez[48, 49] e de constantes de formação de complexos com catiões metálicos.

2.1.3 - Complexos mistos ou ternários

Dada a estrutura dos ligandos 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas, estudados nesta tese, pode-se admitir, como hipótese, a formação de espécies semelhantes às que são normalmente designadas por "complexos com ligandos mistos": em complexos daqueles ligandos, com número de coordenação igual ou superior a 2, em princípio, as diferentes moléculas de ligando podem ser coordenadas ao catião central por grupos diferentes, nomeadamente pelo azoto piridínico do anel imidazólico ou pelo grupo amida do radical carbamoilo; pode, também, ocorrer a formação de hidroxocomplexos. Esta afirmação resulta do conhecimento hoje existente àcerca da estabilidade de complexos mistos onde coexistem ligandos com afinidades estruturais com os agora estudados, concretamente um ligando heteroaromático que inclua um azoto básico e aceitador π (tal como o é o anel imidazólico) e um ligando possuidor de oxigénio dador (tal como o são o grupo amida ou o anião hidróxido)[3]: verifica-se que, para um mesmo catião metálico, os complexos mistos com ligandos dos tipos referidos são notavelmente mais estáveis do que seria de esperar atendendo exclusivamente a razões estatísticas[50].

A tendência para a formação de complexos ternários $M_pH_qA_rB_s$ (sendo M um catião metálico de transição e A e B ligandos diferentes) pode ser medida por $\Delta\log K_{rs} = \log \beta_{10rs} - (\log \beta_{10r0} + \log \beta_{100s})$. Um valor positivo de $\log K_{rs}$ indica que a tendência para a formação de complexos ternários é superior à tendência para a formação dos complexos binários correspondentes, um valor negativo conduz à conclusão oposta e um valor próximo de zero corresponde a tendência idêntica para a formação de complexos binários e ternários[51].

Sigel, que tem realizado nos últimos anos vasto e importante trabalho na área dos complexos de catiões de metais de transição com ligandos mistos[47, 50-53] concluiu, com base em estudos comparativos sobre um elevado número de complexos ternários relativamente simples, do tipo MAB (sendo M um catião metálico, normalmente manganês(II)[50, 51], cobalto(II), níquel(II), zinco(II)[51-53] e, sobretudo, cobre(II)[47, 51-53] e A e B ligandos biológicos ou com interesse biológico) que um factor altamente responsável pela elevada estabilidade dos complexos ternários reside na formação de ligações π por rectrodoação metal → ligando aceitador π. De facto, nos complexos ternários em que um dos ligandos contém um átomo de oxigénio dador (átomo coordenador) e o outro ligando é um heteroaromático que contém azoto (o coordenador preferencial do ligando) é frequente encontrarem-se valores de $\Delta\log K$

positivos. As propriedades de aceitador π do ligando heteroaromático desempenham um papel crucial na estabilidade destes complexos, sendo a referida estabilidade tanto maior, quanto maior for a capacidade aceitadora π do anel heterocíclico possuidor do azoto básico[47, 50-53].

Entre os ligandos heteroaromáticos estudados por Sigel que manifestam este comportamento encontram-se ligandos que coordenam pelo ≥N(3) de aneis imidazólicos, embora, em situações comparáveis, tais ligandos não formem complexos mistos tão estáveis como os ligandos que coordenam por átomos de azoto de aneis piridínicos, visto a capacidade aceitadora π dos primeiros ser inferior à destes últimos[50, 51, 53].

O estudo da estabilidade de complexos mistos onde intervém o núcleo imidazólico tem, aliás, merecido especial atenção, por se saber que em diversas proteínas que interactuam com o catião cobre(II) e em proteínas de cobre naturais, o grupo imidazola da histidina está ligado ao cobre[49].

Quanto aos catiões metálicos coordenados, constata-se de um modo geral que, em complexos mistos, o aumento do carácter *b* (macio)[10] coincide com o aumento da estabilidade da ligação do catião ao átomo de azoto: cobalto(II) < zinco(II) < cobalto(III) < niquel(II) < cobre(II) < paládio (II) (note-se que, conforme se referiu na secção anterior, o abaixamento do pK_a de desprotonação da amida, em complexos envolvendo péptidos, varia pela mesma ordem)[3].

2.1.4 - Conclusões

Em face do que foi dito é legítimo supôr que, em princípio, os ligandos 1-(2-carbamoiletil)-2-R-imidazolas (R=H, CH_3, C_2H_5) sejam ambidentados, podendo coordenar pelo ⩾N(3) do anel imidazólico (que é o coordenador preferencial de catiões metálicos de transição e do protão) ou pelo grupo amida (que, em princípio, pode coordenar pelo átomo de oxigénio, se o azoto se encontrar na forma protonada, ou pelo átomo de azoto, se este desprotonar). A possibilidade de formação de quelatos, ou seja, a actuação das 1-(2-carbamoiletil)2-alquilimidazolas como ligandos bidentados, afigura-se impossível dada a estrutura destes ligandos. Por outro lado, não é de excluir a possibilidade de os ligandos funcionarem como pontes entre dois catiões.

Um dos objectivos do trabalho realizado foi caracterizar o modo de coordenação, em solução aquosa, dos ligandos 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas a catiões de metais de transição. É de esperar que, nos complexos destes ligandos, a esfera de coordenação seja constituída predominantemente por azotos piridínicos de aneis imidazólicos, mas não é de excluir a possibilidade de ocorrência de coordenação pelo grupo carbamoilo dos ligandos por razões estéricas (em complexos com número de coordenação elevados) ou pelas razões mencionadas na secção anterior sobre a estabilidade de complexos mistos (favorecimento da coordenação de grupos com átomos coordenadores de oxigénio, pela presença, na esfera de coordenação, de azotos coordenados que façam parte de aneis heteroaromáticos e sejam aceitadores de densidade electrónica π, como é o caso do anel imidazólico). Além disso, a coordenação do grupo amida pelo oxigénio pode favorecer a desprotonação no átomo de azoto do mesmo grupo, pelo que se considerou de interesse estudar os equilíbrios de desprotonação dos complexos formados, mesmo tendo em conta as limitações do método potenciométrico.

Para além dos referidos, incluiu-se também nos ligandos estudados a imidazola e duas amidas simples (acrilamida e acetamida). Quanto à imidazola, os equilíbrios de complexação com os catiões considerados (ver a seguir) têm sido estudados por métodos potenciométricos por vários autores mas, na grande maioria dos estudos foi ignorado o equilíbrio de desprotonação em ⩾N(1)-H (o ligando foi considerado básico e não anfiprótico), o que poderá contribuir para as discrepâncias de valores numéricos obtidos para as constantes de equilíbrio e mesmo para o número e natureza dos equilíbrios encontrados em determinados casos. De referir, até, que para a imidazola livre, a constante de desprotonação do grupo pirrólico nunca foi determinada por potenci

ometria (em paralelo com a da basicidade do ≥N(3)), tendo sido apenas obtida por espectrofotometria[29-32] ou por métodos cinéticos[33], em meio muito alcalino. Em consequência destes factos, achou-se conveniente realizar, também, o estudo dos equilíbrios de complexação da imidazola, em paralelo com os dos outros ligandos, para tentar esclarecer a situação. Além disso, o estudo dos complexos de imidazola permitiu testar os métodos experimental e de cálculo usados, por comparação dos resultados com os da literatura e, simultaneamente, forneceu valores para as constantes de formação, nas mesmas condições dos obtidos para os restantes ligandos, o que permitiu uma análise sistemática global dos resultados.

Note-se que, quanto à desprotonação, em termos formais do método potenciométrico, existe um certo paralelismo entre a imidazola e as 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas (desprotonação no azoto pirrólico na imidazola/desprotonação no azoto do grupo amida, nos restantes ligandos).

Quanto às amidas simples foi tentada a sua inclusão neste estudo, porque não se encontrou na literatura quaisquer dados de equilíbrios de complexação de ligandos deste tipo, mas não foi possível obter resultados porque, no decurso das determinações, os eléctrodos indicadores (quer de pM quer de pH) não estabilizavam.

Os catiões metálicos estudados neste trabalho foram aqueles para os quais se dispõe de eléctrodos selectivos de iões de qualidade aceitável, concretamente prata(I), cobre(II), cádmio(II) e chumbo(II). Quanto a este último, não foi possível obter resultados devido à formação de uma fase sólida em meio neutro e alcalino.

Os catiões cádmio(II) e sobretudo cobre(II) têm um marcado interesse biológico. O catião prata(I) embora de reduzido interesse biológico, apresenta a particularidade de não formar complexos estáveis com número de coordenação superior a dois; a simplicidade que advem desta situação permite estudar, com mais detalhe, a composição do sistema em equilíbrio e obter dados quanto à desprotonação e, ou, protonação dos complexos em que os ligandos intervêm na forma neutra (1:1 e 1:2).

BIBLIOGRAFIA

1 - Sundberg e Martin, Chem. Rev., 74, 471(1974) e referências aí contidas.

2 - Martin, "Optical properties of transition metal ion complexes of amino acids and peptides", em "Metal ions in biological systems" Sigel, Ed., Vol. 1,Marcel Dekker, Inc., New York, 1974, pág. 129.

3 - Osterberg, "Metal ion-protein interactions in solutions" em "Metal ions in biological systems", Sigel, Ed., Vol. 3, Marcel Dekker, Inc.,New York 1974, pág. 46.

4 - Martin e Edsall, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1107(1960).

5 - Stadthers e Martin, Inorg. Chem., 12, 1810(1973).

6 - Gillard e Spencer, J.C.S., Dalton, 902(1972)

7 - Osterberg, Sjöberg e Söderquist, J. Chem. Soc., Chem. Commun.,983(1972)

8 - Sigel, Ed., "Metal ions in biological systems", Vol. 2, Marcel Dekker, Inc., New York, 1973 e referências aí contidas.

9 - Nair, Santappa e Natarajan, Inorg. Chim. Acta, 41, 7(1980).

10 - Nair, Santappa e Natarajan, J.C.S., Dalton, 2138(1980)

11 - Ahrland, Chatt e Davies, Quart Rev., 12, 265(1959).

12 - Ahrland, Struct. Bonding, 15, 167(1973).

13 - Klopman, J. Amer. Chem. Soc., 90, 223(1968).

14 - Sillén e Martell, Ed., "Stability constants of metal-ion complexes, Special Publication nº 17", The Chemical Society, Londres, 1964.

15 - Sillén e Martell, Ed., "Stability constants of metal-ion complexes, Supplement nº 1", Special Publication nº 25 , The Chemical Society, London, 1971.

16 - Coryell e Pauling, J. Biochem. Chem., 132, 769(1940).

17 - Russell e Pauling, Proc.Nat. Acad. Sci. U.S., 25, 517(1939).

18 - Harkins, Walter, Harris e Freiser, J. Amer. Chem. Soc., 78, 260(1956).

19 - Harkins e Freiser, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1143(1956).

20 - Bauman e Wang, Inorg. Chem., 3, 368(1960).

21 - Tovrog e Drago, J. Amer. Chem. Soc., 99, 2203(1977).

22 - Chriswell, Lions e Morris, Inorg. Chem., 3, 110(1964).

23 - Holmes,Jones e Torrible, J. Chem. Soc., 4790(1961).

24 - Kolks, Frihart, Rabinowitz e Lippard, J. Amer. Chem. Soc., 98, 5720 (1976).

25 - Hendriks e Reedijk, Inorg. Chim. Acta, 37, 2510(1979).

26 - Haddad e Hendrickson, Inorg. Chem., 17, 2622(1978).

27 - Nakao, Mori, Okuda e Nakahara, Inorg. Chim. Acta, 35, 1(1979).

28 - Lundberg, Acta Chem. Scand.,26, 3902(1972).

29 - Haddad, Duesler e Hendrickson, Inorg. Chem., 18, 141(1979).

30 - Walba e Isensee, J. Org. Chem., 21, 702(1956).

31 - Walba e Isensee, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5488(1955).

32 - George, Hanamia, Irvine e Abu Issa, J. Chem. Soc., V, 5689(1964).

33 - Jagil, Thetrahedron, 23, 2855(1967).

34 - Krishnamurtty Inorg. Chim. Acta, 26, 137(1978).

35 - Borggess e Martin, Inorg. Chem., 13, 1525(1974).

36 - Pitner, Wilson e Martin, Inorg. Chem., 11, 738(1972)

37 - Sundberg, Bryan, Taylor, Jr. e Taube, J. Amer. Chem. Soc., 96, 381(1974).

38 - Sundberg, Shepherd e Taube, J. Amer. Chem. Soc., 94, 6558(1972).

39 - Huttner e Gartzke, Chem. Ber., 105, 2714(1972).

40 - Ofele e Kreiter, Chem. Ber., 105, 529(1972).

41 - Schonherr e Wanzlick, Chem. Ber., 103, 1037(1970).

42 - Harris e Randall, Chem. Ind., 1728(1965).

43 - Vaughan, Mughrabi e Chung Wu, J. Org. Chem., 35, 1141(1970).

44 - Olofson, Thompson e Michelman, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1865(1964).

45 - Corrie, Makar, Touche e Williams, J.C.S., Dalton, 105(1975)

46 - Koltun, Roth e Gurd, J. Biol. Chem., 238, 124(1963).

47 - Sigel, Angew. Chem. Internat. Edit., 14, 394(1975) e referências aí contidas.

48 - Brauch e Clayton, J. Amer. Chem. Soc., 50, 1680(1928).

49 - Kezdy, Bruylants, Bull. Soc. Chim. Belg., 69, 602(1960).

50 - Sigel, Fisch e Prijs, J. Amer. Chem. Soc., 99, 4489(1977) e referências aí contidas.

51 - Sigel "Structural aspects of mixed-ligand complex formation in solution" em " Metal ions in biological systens", Sigel, Ed., Vol.2, Marcel Dekker, Inc., New York, 1973 e referências aí contidas.

52 - Fischer e Sigel, Inorg. Chem., 18, 425(1979) e referências aí contidas.

53 - Banerjea, Kaden e Sigel, Inorg. Chem., 20, 2586(1981).

2.2 - EQUILÍBRIOS DE PROTÓLISE

A determinação das constantes de formação dos complexos em jogo num sistema catião metálico-ligando, quando este intervém em reacções de ácido-base, exige o conhecimento das respectivas constantes de protólise. Em consequência, começou-se por realizar um estudo detalhado dos equilíbrios de protólise dos ligandos 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas (CIm, CMIm e CEIm), já que as respectivas constantes de protólise nunca tinham sido determinadas.

Para tentar esclarecer alguns aspectos dos resultados obtidos realizaram-se, em condições experimentais idênticas, determinações das mesmas grandezas para ligandos com certos pontos de semelhança com os anteriores: imidazola e derivados com substituintes alquílicos (nas posições 1 e 2), por um lado, e amidas primárias, por outro. Quanto à imidazola, visou-se esclarecer se se podiam determinar simultaneamente, por potenciometria, as constantes dos dois equilíbrios de protólise do ligando (os valores publicados para a constante de desprotonação foram obtidos por espectrofotometria[1-4] ou métodos cinéticos[5], em meio muito alcalino, admitindo que, nessas condições, a protonação do ligando é desprezável); pretendeu-se, por outro lado, obter valores nas condições experimentais usadas no trabalho de determinação das constantes de formação dos complexos estudados. No que respeita a derivados simples da imidazola estudaram-se a 1-metilimidazola (1-MIm) e 1,2-dimetilimidazola (1,2-DMIm) com o fim de tentar esclarecer o comportamento dos ligandos CIm, CMIm e CEIm como ácidos. Com esta mesma intenção foi efectuado o estudo de amidas primárias, nomeadamente acetamida e acrilamida.

O estudo dos equilíbrios de protólise dos ligandos, primeiramente efectuado a 25°C, foi repetido a 10 e 40°C (excepto no caso das 1-MIm e 1,2-DMIm), com o objectivo de confirmar os resultados obtidos a 25°C, no que concerne aos equilíbrios identificados (isto é, ao modelo usado para a interpretação dos resultados); a partir dos valores das constantes de protólise a 10, 25 e 40°C determinaram-se os valores dos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0 para as reacções em jogo.

2.2.1 - Condições experimentais

As constantes de protólise foram determinadas mediante titulação com ácido muito forte, à força iónica 0,1M, ajustadas com nitrato de potássio.

Na generalidade, o procedimento experimental e os métodos e técnicas de cálculo envolvidas na execução deste estudo, encontram-se descritas nos capítulos 4.1 e 4.2, respectivamente. Referem-se, a seguir, apenas alguns detalhes adicionais sobre a recolha de dados experimentais, bem como os modelos de cálculo analisados para cada ligando.

2.2.1.1 - Recolha de dados experimentais

Com o objectivo de verificar se os valores das constantes de protólise obtidos eram independentes da concentração de ligando, efectuaram-se determinações em soluções com diferentes concentração de ligando. Na tabela 2.2.1 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios efectuados para os valores máximo e mínimo das concentrações iniciais de cada ligando.

Excepto para a acetamida e a acrilamida, não se fez qualquer alcalinização prévia da solução, pelo que os intervalos de pH correspondentes às determinações, também incluídos na tabela 2.2.1, dependem exclusivamente da concentração de ligando, das propriedades ácido-base do mesmo e da concentração e volume final adicionado de ácido muito forte (titulante).

2.2.1.2 - Modelos de cálculo analisados

1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas

De entre os modelos de cálculo que foram analisados para as 1-(2-carbamoiletil)2-alquilimidazolas estudadas destacam-se quatro, pelo significado químico que, em princípio, seria possível atribuir-lhes (ver discussão em 2.2.2.2). Trata-se, concretamente, dos modelos seguintes:

I - LH/LH_2 (representado na tabela 2.2.2, colunas B, por $\log \beta'_{1\ 1} = pK_{a_1}(LH_2^+)$): tem em conta apenas o carácter básico do ligando;

Tabela 2.2.1

Resultados típicos, a 25°C, para as constantes de protonação e desprotonação dos ligandos obtidos para os equilíbrios[a]: $L + qH \rightleftarrows LH_q$, em condições experimentais diferentes.

Ligando (LH)	log β_1 = pK_{a_2} (LH_2^+)	log β_2	$C_{LH_0} \cdot 10^2$/M	pH	n[b]	$R \cdot 10^4$	χ^2
Im	12,5889(72)	19,5806(71)	3,772	9,61-8,70	14	0,34	0,57
"	12,5870(54)	19,5957(56)	1,594	9,49-8,64	17	0,31	2,71
CIm	11,708(17)	18,328(17)	0,8083	8,93-7,96	17	0,91	1,29
"	11,685(10)	18,294(10)	1,660	8,90-8,03	22	0,58	9,82
CMIm	12,145(14)	19,693(13)	1,014	9,62-8,96	21	1,2	2,95
"	12,156(11)	19,7353(99)	1,156	9,66-9,05	16	1,1	1,00
CEIm	12,2902(67)	19,8222(64)	1,067	9,64-8,97	21	0,55	0,29
"	12,189(12)	19,704(12)	1,041	9,62-8,95	20	0,66	1,60
Acrilamida	12,813(37)	r[c]	1,486	10,44-9,42	22	5,0	4,73
"	13,537(21)	r	1,486	10,44-9,42	22	1,0	4,86
Acetamida	13,333(25)	r	9,059	10,44-9,39	20	1,8	4,00
"	13,689(21)	r	18,47	10,43-9,38	20	0,90	5,60

a - Modelo IV (secção 2.2.1.2)

b - Número de pontos experimentais

c - Constante rejeitada

Tabela 2.2.2

Comparação de resultados para as constantes de protólise dos ligandos com diversos modelos de cálculo:

A: $L + qH \rightleftarrows LH_q$ B: $nLH + pH \rightleftarrows L_nH_{n+p}$

$t/^{o}C$	Ligando (LH)	A		B			χ^2	$R \cdot 10^4$
		$\log \beta_1$ $(= pK_{a_2}(LH_2^+))$	$\log \beta_2$	$\log \beta'_{1\,1}$ $(= pK_{a_1}(LH_2^+))$	$\log \beta'_{1\,2}$	$\log \beta'_{2\,3}$		
10	Im	12,870(10)	20,221(10)	7,351(0,5)[a]			4,00	0,30
				7,3426(20)	b	b	34,4	2,5
				7,3162(43)	14,955(66)	r[c]	15,6	1,4
				7,3275(32)	b	25,486(82)	17,2	1,6
25	Im	12,5889(72)	19,5806(71)	6,9917(09)[a]			0,57	0,34
				6,9806(52)	b	b	24,6	4,2
				6,939(13)	14,49(12)	r	21,1	2,9
				6,9588(91)	b	24,32(15)	22,3	3,2

Tabela 2.2.2. (continuação)

t/°C	Ligando (LH)	A		B			χ^2	$R \cdot 10^4$
		log β_1 (= $pK_{a_2}(LH_2^+)$)	log β_2	log $\beta'_{1\,1}$ (= $pK_{a_1}(LH_2^+)$)	log $\beta'_{1\,2}$	log $\beta'_{2\,3}$		
40	Im	12,132(25)	18,839(24)	6,707(03)[a]			6,21	0,47
				6,6956(36)	b	b	30,63	4,1
				6,6545(74)	13,853(71)	r	27,26	2,3
				6,6734(55)	b	23,537(92)	23,47	2,7
25	CIm	11,6186(92)	18,2161(90)	6,5977(04)[a]			9,58	0,38
				6,5861(28)	b	b	28,11	5,0
				6,5501(51)	13,406(56)	r	26,42	2,3
				6,5670(38)	b	22,980(75)	26,00	2,9

Tabela 2.2.2. (continuação)

t/°C	Ligando (LH)	A		B			χ^2	$R \cdot 10^4$
		$\log \beta_1$ (= $pK_{a_2}(LH_2^+)$)	$\log \beta_2$	$\log \beta'_{1\,1}$ (= $pK_{a_1}(LH_2^+)$)	$\log \beta'_{1\,2}$	$\log \beta'_{2\,3}$		
10	CMIm	12,715(12)	20,629(12)	7,914(01) [a]			9,85	0,24
				7,9070(23)	b	b	48,31	0,82
				7,8708(38)	15,784(42)	n	37,27	0,35
				7,8864(30)	b	26,664(56)	36,92	0,44
25	CMIm	12,0954(87)	19,6411(82)	7,5463(10) [a]			3,33	0,91
				7,5215(61)	b	b	24,67	13
				7,431(13)	15,582(56)	n	23,14	0,64
				7,4718(97)	b	26,294(73)	25,8	0,77

Tabela 2.2.2. (continuação)

t/°C	Ligando (LH)	A		B			χ^2	$R \cdot 10^4$
		log β_1 (= $pK_{a_2}(LH_2^+)$)	log β_2	log $\beta'_{1\,1}$ (= $pK_{a_1}(LH_2^+)$)	log $\beta'_{1\,2}$	log $\beta'_{2\,3}$		
40	CMIm	11,834(19)	19,115(18)	7,281(02)[a]			5,60	1,5
				7,2637(36)	b	b	24,80	8,9
				7,2015(46)	14,871(29)	r	45,20	2,4
				7,2300(36)	b	25,384(40)	36,00	3,3
25	CEIm	12,2902(67)	19,8222(64)	7,5320(07)[a]			0,29	0,55
				7,5134(47)	b	b	32,7	9,3
				7,4500(96)	15,446(59)	r	31,9	4,8
				7,4781(71)	b	26,153(75)	30,76	5,6

a - Modelo A: $pK_{a_1}(LH_2^+) = \log \beta_2 - \log \beta_1$

b - Constante não incluída no modelo de cálculo

c - Constante rejeitada

II - $LH/LH_2/LH_3$ (representado na tabela 2.2.2, colunas B, por $\log \beta'_{1\ 1}$ e $\log \beta'_{1\ 2}$): considera o ligando como uma base diprótica (grupos protonáveis: ≥N(3) do anel imidazólico[6-17] e amida[18, 19]);

III - $LH/LH_2/L_2H_5$ (representado na tabela 2.2.2, colunas B, por $\log \beta'_{1\ 1}$ e $\log \beta'_{2\ 3}$); além de carácter básico do ligando admite a associação de dois ligandos, na forma monoprotonada, por meio de uma ponte de hidrogénio;

IV - $L/LH/LH_2$ (representado na tabela 2.2.2, colunas A, por $\log \beta_1$ ($=pK_{a_2}(LH_2^+)$) e $\log \beta_2$): tem em conta o carácter anfiprótico do ligando.

Os valores atribuídos, à partida, às constantes de formação incluídas em cada modelo foram seleccionados de acordo com os valores publicados para constantes de protólise de compostos em que os grupos envolvidos apresentam afinidades de comportamento ácido-base com os que se pretendia estudar. Além disso, essas estimativas iniciais foram variadas de modo a evitar que o sistema não convergisse por se ter usado uma estimativa inicial demasiado afastada do verdadeiro valor do parâmetro a ajustar.

Na tabela 2.2.2 são apresentados resultados típicos obtidos com os diversos modelos. Para um dos ligandos, CMIm, apresentam-se, a título exemplificativo, resultados a 10, 25 e 40°C; para os restantes, CIm e CEIm, apenas estão tabelados os resultados a 25°C, uma vez que às restantes temperaturas o comportamento foi semelhante.

Imidazola

A literatura existente sobre o comportamento ácido-base da imidazola[20] impunha que fossem analisados, prioritariamente, modelos idênticos aos modelos I e IV referidos para as 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas.

Ainda por sugestão da literatura [21-23] foi tentado um modelo que considerava o ligando como ácido diprótico e base monoprótica. Este modelo não teve êxito pois a segunda protólise ácida foi rejeitada, caindo-se por isso no modelo IV.

Com o objectivo de esclarecer alguns aspectos do comportamento

das 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas, foram também analisados modelos idênticos aos modelos II e III referidos para estes últimos ligandos.

Na tabela 2.2.2 são apresentados resultados típicos obtidos com os vários modelos, a diferentes temperaturas.

Amidas simples

Para a acrilamida e acetamida foram analisados os modelos que, de acordo com a literatura, traduzem as propriedades ácido-base das amidas[18, 19, 24, 25]. Concretamente foram analisados modelos idênticos aos I, III, IV referidos para as 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas.

Na tabela 2.2.7, adiante, são apresentados resultados típicos obtidos com os referidos modelos, a 25°C. A 10 e 40°C os resultados foram semelhantes.

N-Metilimidazolas

Constituindo objectivo do estudo dos ligandos 1-metilimidazola e 1,2-dimetilimidazola a análise do efeito da presença dos substituintes metilo (em especial na posição 1) no comportamento ácido do anel imidazólico (como se discutirá em 2.2.2.4 e 2.2.2.5), foram analisados apenas os modelos I e IV (ver 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas). O primeiro foi experimentado por ser considerado clássico para este tipo de ligandos e o modelo IV por se ter verificado ser o que melhor traduz o comportamento da imidazola e 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas nas condições de meio em que foram efectuadas as determinações, conforme se verá aquando da discussão dos resultados.

Na tabela 2.2.9, adiante, são apresentados resultados típicos a 25°C, para os referidos modelos.

2.2.1.3 - Importância do valor da constante de autoprotólise da água nos valores experimentais das constantes de acidez de ácidos fracos.

Na determinação potenciométrica de constantes de equilíbrio em solução, quando se refinam os valores de constantes de protólise por computação, a exactidão do valor da constante de autoprotólise da água usado é de grande importância.

O valor estequeométrico da referida constante intervem no balanço

material de H^+ e a sua exactidão é tanto mais critica quanto maior for o pH do meio, já que a contribuição da autoprotólise da água para a concentração de H^+ aumenta com aquele. Este facto pode ter um reflexo apreciável nos resultados numéricos se o estudo em questão envolver a determinação de constantes de acidez muito baixas, de ordem de grandeza próxima da de K_{ag}[26] (ver discussão adiante sobre a tabela 2.2.3).

Recentemente, Wozniak e Nowagrocki[27], num trabalho de determinação de constantes de acidez de ácidos aminoalquilfosfónicos, consideraram K_{ag} como um parâmetro ajustável, tal como as constantes de acidez. No presente trabalho, este processo foi tentado em ajustes para a determinação das constantes de protólise da imidazola e derivados contendo o grupo amida, mas não conduziu a resultados, pois não se obteve convergência nas iterações. Com o fim de esclarecer a situação, fez-se um estudo para avaliar a influência do valor de K_{ag} nos resultados.

O estudo consistiu em ajustar cada conjunto de dados experimentais com valores variados de K_{ag}; usaram-se valores da literatura (para as condições utilizadas)[28, 29], o valor $1{,}398 \cdot 10^{-14}$ (determinado experimentalmente a partir dos resultados de uma titulação de base forte com ácido forte usando o método de Gran, conforme se descreve no apêndice 1) e valores superiores e inferiores a estes, postulados. Na tabela 2.2.3 apresentam-se resultados típicos, referentes à imidazola (para as 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas e amidas obtiveram-se resultados do mesmo tipo). A tabela 2.2.3 mostra que o valor de K_{ag} não tem qualquer influência sobre o valor da constante de protonação $K_{a_1}(ImH^+)$ da imidazola (por esta ser uma base relativamente forte) mas, em contraste, tem uma influência bem marcada na constante de desprotonação ou acidez, $K_{a_2}(ImH^+)$ (por se tratar de um ácido muito fraco). Os resultados evidenciam a correlação esperada entre K_{ag} e $K_{a_2}(ImH^+)$: à medida que K_{ag} aumenta, K_{a_2} decresce.

No que respeita à qualidade dos ajustes obtidos, se se excluirem valores muito baixos ou muito altos de K_{ag} (para os quais se não obteve convergência nas iterações), como ela é praticamente uniforme (tabela 2.2.3), não há razão para preferir um ou outro dos valores de K_{ag} que têm sido usados ($1{,}097 \cdot 10^{-14}$[28] - $1{,}68 \cdot 10^{-14}$[29]); este facto pode explicar porque não se obteve convergência quando se considerou K_{ag} como parâmetro ajustável. Quando, porém, se realizam ensaios repetidos em condições semelhantes verifica-se que a dispersão dos resultados é menor se se usar como valor de K_{ag} o valor experimental obtido nas mesmas condições dos ensaios (resultados típicos, referentes à imidazola, são apresentados na tabela 2.2.4).

Tabela 2.2.3

Influência do valor de K_{ag} nos valores das constantes de protonação e de desprotonação da imidazola[a].

$10^{14}K_{ag}$	log β_1[b] $=pK_{a_2}(ImH^+)$	log β_2[b]	$pK_{a_1}(ImH^+)$	$R \cdot 10^4$	χ^2	Ref.[c]
0,5	12,3041(76)	19,2952(72)	6,991	0,36	1,76	-
1,097	12,473(16)	19,465(16)	6,992	0,35	0,56	28
1,398	12,5898(74)	19,5814(72)	6,992	0,34	0,57	d
1,68	12,7399(57)	19,7317(57)	6,992	0,34	0,57	29
2	13,020(54)	20,012(54)	6,992	0,33	0,57	-
5	não se obteve convergência					-

a - Ensaio efectuado a 25°C

b - Ver significado na tabela 2.2.2

c - Referência onde foi obtido o valor de K_{ag}

d - Determinado neste trabalho

Tabela 2.2.4

Influência do valor de K_{ag} na dispersão dos valores das constantes de protonação e de desprotonação da imidazola, em ensaios repetidos*.

$10^{14}.K_{ag}$		1º ensaio	2º ensaio	3º ensaio	Δ
0,5	β_1	12,3041(76)	12,3084(57)	12,0829(78)	0,226
	β_2	19,2952(72)	19,3064(55)	19,0905(74)	0,216
1,097	β_1	12,473(16)	12,479(15)	12,349(13)	0,130
	β_2	19,465(16)	19,478(15)	19,357(12)	0,121
1,398	β_1	12,5898(74)	12,600(20)	12,5870(57)	0,013
	β_2	19,5814(72)	19,598(19)	19,5957(56)	0,017
1,68	β_1	12,7399(57)	12,7520(55)	13,0799(52)	0,340
	β_2	19,7317(17)	19,7508(55)	19,6564(75)	0,094

* Ver a observação a- da tabela 2.2.3

Este estudo sugere que há vantagem em determinar experimentalmente o valor de K_{ag} nas mesmas condições dos ensaios em que é utilizado, em vez de se usarem valores da literatura (aliás frequentemente discordantes entre si) ou de se considerar a constante como parâmetro ajustável[27]. Consequentemente, em todos os cálculos em que intervem a constante de autoprotólise da água, usou-se o valor determinado experimentalmente, nas condições de meio utilizadas na determinação de constantes de protólise (ver apêndice 1).

2.2.2 - Resultados para as constantes de protólise e sua discussão

Os resultados obtidos para as constantes globais de formação (protonação da forma aniónica) dos ligandos, com o modelo que se mostrou mais correcto na interpretação dos dados experimentais, calculados conforme se descreve em 4.2.3, são apresentados nas tabelas 2.2.5 e 2.2.8. A partir dos resultados finais calculou-se o valor de pK_a associado a cada um dos equilíbrios de protólise. Os valores obtidos são igualmente apresentados nas tabelas 2.2.5 e 2.2.8.

O número de determinações efectuadas para 1-metilimidazola e 1,2-dimetilimidazola foi mais reduzido do que para os restantes ligandos, e insuficiente para uma significativa análise estatística de resultados, com vista ao cálculo de resultados finais. Por esta razão apenas se apresentam resultados típicos (desprotonação da forma catiónica) na tabela 2.2.9.

Para todos os ligandos estudados a 10, 25 e 40°C, as tabelas 2.2.2 e 2.2.8 evidenciam que, no que diz respeito ao modelo usado na interpretação dos resultados, estes são perfeitamente concordantes às três temperaturas estudadas. Considera-se tal facto como uma evidência experimental da validade do modelo usado.

Os resultados são discutidos em pormenor a seguir.

2.2.2.1 - Imidazola

As constantes de protólise da imidazola (forma neutra: LH=Im) têm sido determinadas repetidas vezes, em várias condições de meio, mas as determinações efectuadas conduziram a cada uma das constantes isoladamente, sem atender aos efeitos da outra: a constante de basicidade do $\geq N(3)$ (constante de protonação, ImH^+/Im) foi determinada por diversos autores[1-12], por potenciometria, a valores de pH não muito alcalinos (meio fracamente alcalino ou ácido) que, por sistema, ignoram a desprotonação do composto (Im/ImH^-_{-1}); a constante de acidez, atribuida à desprotonação do grupo $>N(1)-H$ foi determinada também por diversos autores[1-5], por espectrofotometria no ultravioleta[1-4] ou métodos cinéticos[5], a pH > 10, os quais admitiram que, nestas condições, a extensão da protonação era nula.

No presente estudo foi possível realizar a determinação simultanea das duas constantes, por potenciometria. No tratamento computacional dos dados experimentais (colhidos no intervalo de pH 9,6-8,6) pelo método dos mínimos quadrados não lineares verificou-se que, admitindo o carácter anfi-

Tabela 2.2.5

Valores das constantes de protólise dos ligandos (resultados finais), determinados a diferentes temperaturas e à força iónica 0,1M e correspondentes a equilíbrios do tipo:

$$L + qH \rightleftarrows LH_q \qquad (q = 1, 2)$$

Ligando (LH)	$t/^{\circ}C$	$\log \beta_1 (\sigma)$ $(= pK_{a_2}(LH_2^+))$	$\log \beta_2 (\sigma)$	$\log \frac{\beta_2}{\beta_1} (\sigma)^*$ $(= pK_{a_1}(LH_2^+))$
Im	10	12,8459(54)	20,0922(47)	7,350(10)
	25	12,5883(44)	19,5903(43)	7,0020(87)
	40	12,1606(71)	18,8829(70)	6,722(14)
CIm	10	12,340(18)	19,261(18)	6,921(36)
	25	11,6571(63)	18,2614(62)	6,604(13)
	40	11,364(19)	17,730(19)	6,366(38)
CMIm	10	12,650(11)	20,564(11)	7,914(22)
	25	12,1263(59)	19,6861(55)	7,559(11)
	40	11,888(11)	19,177(11)	7,289(22)
CEIm	10	12,8750(67)	20,7141(63)	7,839(13)
	25	12,2113(44)	19,7280(46)	7,5167(90)
	40	11,9133(86)	19,1652(85)	7,251(17)

* $\sigma\left(\log \frac{\beta_2}{\beta_1}\right) = \sigma(\log \beta_2) + \sigma(\log \beta_1)$

rótico da imidazola (isto é, usando o modelo IV), não só era possível determinar, com precisão aceitável, as constantes de protonação, ImH^+/Im, e de desprotonação, Im/ImH^-_{-1}, como a qualidade estatística dos resultados era nitidamente superior à conseguida com outros modelos, incluindo aquele que apenas considera o carácter básico do ligando, isto é, a protonação (modelo I). Esta situação resulta de os dados experimentais terem sido recolhidos num intervalo de pH em que ambos os equilíbrios fazem sentir a sua influência.

Na maioria dos trabalhos publicados[6-16] não são dados detalhes sobre os limites dos intervalos de pH a que foram efectuadas as determinações potenciométricas da constante de basicidade da imidazola. Mas, mesmo nos casos em que se sabe que o intervalo de pH 9,6-8,6 foi incluído, como por exemplo em[17] (pH 1,89-9,43), os estudos conduziram unicamente ao valor da constante de basicidade ou protonação (ImH^+/Im). Para comparação dos resultados incluiu-se no tratamento de dados experimentais o modelo I, em que só este equilíbrio é considerado. Contudo, como a tabela 2.2.2 evidencia, este modelo conduz a resultados estatisticamente rejeitáveis ($\chi^2 > 12,6$ e valores do factor R cerca de dez vezes superiores aos obtidos para o modelo IV), embora o valor de $pK_{a_1}(ImH^+)$ obtido seja concordante com o obtido para os restantes modelos.

Em face dos resultados obtidos e do significado químico que é possível atribuir ao modelo mais correcto (modelo IV) concluiu-se que a concentração da espécie aniónica ImH^-_{-1}, embora seja baixa, não é desprezável no processo de cálculo utilizado.

O valor de $pK_{a_1}(ImH^+)$ é praticamente independente do modelo de cálculo utilizado na sua determinação, por se tratar de uma constante de equilíbrio de grandeza muito superior à dos restantes equilíbrios presentes em solução. Estas mesmas razões explicam, como se referiu em 2.2.1.3, que o valor seja independente do valor da constante de autoprotólise da água que intervém nos ajustes como parâmetro fixo.

Equilíbrio de protonação. Comparação do valor de $pK_{a_1}(ImH^+)$ com valores da literatura

O valor de $pK_{a_1}(ImH^+)$ obtido neste trabalho a 25°C, $pK_{a_1} = 7,002$ é perfeitamente concordante com valores publicados para a mesma temperatura e forças iónicas muito próximas das usadas na sua determinação: 6,993, I=0,135M (KCl)[6]; 7,09, I=0,135M(KCl)[7] e 7,09, I=0,11M[14].

Equilíbrio de desprotonação. Comparação do $pK_{a_2}(ImH^+)$ com valores da literatura

O valor de pK_{a_2} = 12,588, é compatível com os valores publicados para a constante de desprotonação da imidazola, à mesma temperatura, tendo em conta os valores da força iónica a que foram determinados: 14,2[1], 14,52 (03)[2] e 14,44(3)[4] (todos corrigidos para força iónica nula), 14,17(02)[3] (em KOH, sem controlo de força iónica) e 11,72[5] (força iónica 0,2M ($NaClO_4$)).

2.2.2.2 - 1-(2-Carbamoiletil)-2-alquilimidazolas

Para todos os ligandos deste tipo, CIm, CMIm e CEIm, o modelo mais correcto (menor valor do factor R e $\chi^2 < 12,6$) é também o modelo IV, que envolve um equilíbrio de protonação LH/LH_2^+ ($pK_{a_1}(LH_2^+)$) e um equilíbrio de desprotonação, L/LH ($pK_{a_2}(LH_2^+)$), relativamente aos ligandos na forma neutra (LH). Tal como sucedeu para a Im, o modelo que considera apenas o carácter básico do ligando, modelo I, conduziu a resultados estatisticamente rejeitáveis (valores de $\chi^2 > 12,6$ e do factor R cerca de dez vezes superior aos obtidos para o modelo IV), a todas as temperaturas a que foram feitas determinações.

Os resultados obtidos com outros modelos analisados foram igualmente rejeitados do ponto de vista estatístico, o que significa que, pelo menos nas condições de meio em que o estudo foi efectuado, não foi encontrado suporte experimental para a associação de moléculas (modelo III)[19, 30] e o carácter básico do grupo amida[18, 19] (modelo II).

Equilíbrios de protonação. Influência de substituintes no valor de $pK_{a_1}(LH_2^+)$

Para analisar a influência dos substituintes no anel imidazólico, na basicidade dos ligandos estudados, apresentam-se na tabela 2.2.6 os valores do $pK_{a_1}(LH_2^+)$ da imidazola e de alguns derivados desta com substituintes nas posições 1 e 2.

A comparação dos resultados obtidos, entre si e com os encontrados na literatura para compostos com o núcleo imidazólico, sugerem claramente que nos ligandos CIm, CMIm e CEIm a protonação ($pK_{a_1}(LH_2^+)$) tem lugar no $\geq N(3)$ do anel heterocíclico.

Tabela 2.2.6

Efeito dos substituintes na basicidade do ≧N(3) do anel imidazólico: valores de $\Delta pK_{a_1} = pK_{a_1}$ (ligando da coluna m) - $- pK_{a_1}$ (ligando da linha m')

LH $pK_{a_1}(LH_2^+)$	Im 7,002[c]	2-MIm[a] 8,10[d]	1,2-DMIm 8,05[c]	2-EIm[b] 8,01[d]	CMIm 7,560[c]	CEIm 7,517[c]
Im 7,20[e]		0,90		0,81		
1-MIm 7,03[c]	-0,03		1,02			
2-EIm[b] 8,01[d]		0,09				
CIm 6,604[c]	0,40				0,96	0,91
CEIm 7,517[c]					0,04	

a - 2-Metilimidazola

b - 2-Etilimidazola

c - Determinado neste trabalho (pot., 25°C, $I = 0,1\underline{M}$ (KNO_3)

d - Referência 32 (pot., 20°C, $I = 0,2\underline{M}$ (Na_2SO_4)

e - Referência 31 (pot., 20°C, $I = 0,15\underline{M}$ ($NaClO_4$)

2.2.2.3 - Acrilamida e acetamida

Para estes ligandos foi feito um estudo detalhado a 10, 25 e 40°C, uma vez que há muito poucos dados na literatura sobre a acidez de amidas primárias[24, 25] e se admitia como possível que nos derivados da imidazola estudados a desprotonação ocorresse no grupo amida do substituinte 2-carbamoiletilo.

Como mostra a tabela 2.2.7, que contém resultados típicos a 25°C, apenas se obteve convergência nos ajustes para o modelo I. Para este modelo,os resultados são aceitáveis em termos estatísticos e confirmam o carácter ácido das amidas (LH) em meio alcalino (ver discussão a seguir). A 10°C e 40°C os resultados foram semelhantes.

Os resultados finais, calculados do modo descrito em 4.2.3, são apresentados na tabela 2.2.8.

Comparando os resultados obtidos para acrilamida, pK_a= 13,051, e para a acetamida, pK_a= 13,404, com os escassos valores da literatura de que se dispõe, conclui-se que os valores de pK_a obtidos são inferiores a um resultado bastante antigo (1928) publicado para acetamida, $K_a = 8 \cdot 10^{-14}$ (estudo condutimétrico)[24]. A literatura inclui também resultados para cloroacetamidas, $pK_a(CH_2ClCONH_2)$ = 14,17, $pK_a(CHCl_2CONH_2)$ = 13,55 e $pK_a(CCl_3CONH_2)$ = = 12,42 (estudos cinéticos de hidrólise, 1960)[25]; de referir que,de acordo com este trabalho e uma vez que a presença de substituintes cloro provoca um aumento do carácter ácido da acetamida, seria de esperar para a acetamida um valor de pK_a superior a 14. No entanto, como se trata de ácidos muito fracos, os valores das respectivas constantes de equilíbrio são muito sensíveis a pormenores de ordem experimental e de cálculo (no método potenciométrico são críticos, por exemplo, o processo usado na calibração do eléctrodo de vidro, variações de potencial de junção residual (ver capítulo 3.1 e a exactidão do valor da constante de autoprotólise da água utilizado nos cálculos (ver. 2.2.1.3)). Por esta razão, a comparação de valores de constantes desta ordem de grandeza, determinadas por métodos completamente diferentes,perde parcialmente significado.

Tabela 2.2.7

Comparação de resultados para as constantes de protólise de amidas com diversos modelos de cálculo

A: $L + qH \rightleftarrows LH_q$ B: $nLH + pH \rightleftarrows L_nH_{n+p}$

t/°C	Ligando (LH)	A		B		$R \cdot 10^4$	χ^2
		$\log \beta_1 = pK_a$ (LH)	$\log \beta_2$	$\log \beta'_{1\,1} = pK_a$ (LH_2^+)	$\log \beta'_{2\,3}$		
25	Acrilamida	13,537(21)	r[a]			1,0	4,86
				r	b	-------	-------
				r	r	-------	-------
25	Acetamida	13,689(21)	r			0,90	5,60
				r	b	-------	-------
				r	r	-------	-------

a - Constante rejeitada

b - Constante não incluída no modelo de cálculo

Tabela 2.2.8

Valores das constantes de desprotonação de amidas (resultados finais), determinados a diferentes temperaturas e à força iónica 0,1M.

Ligando (LH)	t/ °C	pK_a(LH)
Acrilamida	10	13,661(15)
	25	13,051(13)
	40	12,579(29)
Acetamida	10	14,014(20)
	25	13,404(12)
	40	12,830(13)

Comparando os valores de $pK_{a_1}(LH_2^+)$ de pares de ligandos derivados da imidazola que diferem apenas pela presença de um substituinte nas posições 1 ou 2 (e determinados em condições experimentais semelhantes), podem-se tirar as conclusões que se passam a referir.

A presença do substituinte 2-carbamoiletilo no >N(1) do anel heterocíclico provoca uma acentuada redução na basicidade do ligando CIm relativamente à da Im, contrariamente ao que sucede se o substituinte no >N(1) for o grupo metilo.

Comparando a basicidade dos ligandos CIm e CEIm verifica-se que a presença do grupo metilo na posição 2 do anel heterocíclico provoca um acentuado aumento de carácter básico do segundo ligando relativamente ao primeiro. Além disso, o referido aumento de basicidade é idêntico ao verificado nos ligandos 1,2-DMIm e 2-MIm relativamente a 1-MIm e a Im, respectivamente.

A presença do grupo etilo, na posição 2 do anel heterocíclico, embora intensifique o carácter básico do anel imidazólico (compare-se, para o efeito, os valores de $pK_{a_1}(LH_2^+)$ dos ligandos Im e 2-EIm e dos ligandos CIm e CEIm) exerce um efeito menos acentuado que o grupo metilo. De facto, verifica-se que a basicidade de CEIm é ligeiramente menor que a CMIm, sucedendo algo semelhante no ligando 2-EIm relativamente a 2-MIm.

Equilíbrios de desprotonação L/LH. Significado químico de $pK_{a_2}(LH_2^+)$ nos ligandos 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas

O significado químico a atribuir ao equilíbrio de desprotonação associado à $pK_{a_2}(LH_2^+)$, que foi determinado para os ligandos CIm, CMIm e CEIm não pode ser idêntico ao que tem sido atribuido a $pK_{a_2}(ImH^+)$, visto que, nos ligandos em estudo, o átomo de hidrogénio do azoto pirrólico se encontra substituido pelo grupo 2-carbamoiletilo.

Para tentar esclarecer este aspecto analisou-se o comportamento ácido-base de ligandos que apresentam afinidades estruturais com as 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas em estudo. Concretamente, foram determinadas as constantes de protólise de duas amidas primárias (acrilamida e acetamida) e de dois derivados da imidazola com um substituinte (metilo) na posição 1 (1-MIm e 1,2-DMIm). Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

2.2.2.4 - 1-Metilimidazola e 1,2-dimetilimidazola

Para os ligandos 1-MIm e 1,2-DMIm efectuaram-se alguns ensaios, a 25°C, com o objectivo de analisar o respectivo comportamento ácido-base.

Os resultados típicos para as constantes de protólise destes compostos, apresentados na tabela 2.2.9, mostram que, mesmo nestes derivados da imidazola com substituintes metilo na posição 1, se detecta a existência de um equilíbrio de desprotonação, a que corresponde uma constante da ordem de grandeza da observada para os restantes derivados da imidazola.

Uma vez que se obtiveram resultados concordantes para determinações efectuadas em amostras de ligandos de diferentes marcas (ver 4.1.2) que foram purificados, por destilações sucessivas, não só inicialmente mas também entre ensaios repetidos, não é provável que a protólise ácida seja meramente devida a impurezas existentes nos ligandos.

Por outro lado, a hipótese do equilíbrio de desprotonação não ser mais do que um "equilíbrio fantasma", sem significado químico, parece ser altamente improvável, como se discutirá em 2.2.2.5.

Relativamente ao equilíbrio de protonação, os resultados obtidos em ambos os ligandos são compatíveis com outros valores publicados[32,33], atendendo a diferenças de temperatura e força iónica.

2.2.2.5 - Discussão sobre o significado da constante de desprotonação das 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas

As amidas não substituidas manifestam, em meio alcalino, carácter ácido fraco. Consequentemente e em princípio, a acidez verificada nos derivados da imidazola em epígrafe poderia ser atribuida à protólise do grupo amida. Contudo, certos detalhes dos resultados experimentais não confirmam esta hipótese interpretativa dos resultados. De facto, verifica-se, por um lado, que os valores das constantes de acidez dos ligandos CIm, CMIm e CEIm são mais elevados do que os da acrilamida e da acetamida, o que não seria, em princípio, de esperar, em virtude do afastamento do grupo amida relativamente ao anel imidazólico; por outro lado, constata-se que os ligandos 1-MIm e 1,2-DMIm apresentam também carácter ácido, sendo os valores da constantes de acidez destes últimos e de CIm, CMIm e CEIm, da mesma ordem de grandeza.

Pode-se avançar uma hipótese alternativa de interpretação dos resultados. Embora não existam valores publicados para as respectivas constan

Tabela 2.2.9

Comparação de resultados, para as constantes de protólise de derivados da imidazola, correspondentes aos equilíbrios

$$qLH_2 + rH \rightleftarrows L_qH_{2q+r}^{a}$$

Ligando (LH)		$\log \beta_{1-1}$ ($=\log K_{a_1}(LH_2^+)$)	$\log \beta_{1-2}$	$\log \frac{\beta_{1-2}}{\beta_{1-1}}$ ($=\log K_{a_2}(LH_2^+)$)	$R \cdot 10^4$	χ^2	pH	p^{tos}
1-MIm	A	-7,0294(19)	-19,165(25)	-12,136(26)	1,4	6,00	9,49-8,42	21
"	B	-7,0163(69)	b	----	5,6	18,19	"	"
1,2-DMIm	A	-8,0542(16)	-20,591(14)	-12,537(15)	1,2	13,62	10,1 - 9,35	21
"	B	-8,0224(80)	b	----	8,2	12,10	"	"

a - Ver sequências de cálculo em 4.2.1.6 ; Modelo A: protonação e desprotonação ($r = -1$ e -2)
Modelo B: protonação ($r = -1$)

b - Constante não incluída no modelo de cálculo

tes de acidez, tem sido atribuido carácter ácido aos grupos C-H do nucleo imidazólico (C(2)-H e, em menor extensão C(4 ou 5)-H), com base em estudos de deuterização da imidazola em solução aquosa[21-23]; refira-se também que, conforme mencionado no capítulo 2.1 existe evidência experimental de que, quando desprotonado, o C(2) pode funcionar como átomo coordenador de catiões metálicos[34-36].

A manifestação do carácter ácido referido no paragrafo anterior, em solução aquosa, poderia explicar quer os resultados obtidos com 1-MIm e 1,2-DMIm quer a semelhança de valores entre a constante de desprotonação destes ligandos e das 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas estudadas. É claro que, dentro desta hipótese, a atribuição da constante de acidez da imidazola exclusivamente ao grupo $\succ$N(1)-H deixa de ser inequivoca.

Note-se que, embora todos os ligandos estudados se comportem como ácidos muito fracos, a desprotonação ocorre em maior extensão no ligando CIm ($K_a(CIm) > K_a(CMIm) \simeq K_a(CEIm)$) (tabelas 2.2.5 e 2.2.9).

Alem disso, os valores de $pK_{a_2}(LH_2^+)$ determinados para os ligandos CIm (11,657) e CMIm (12,126), comparativamente com os determinados para 1-MIm (12,136) e 1,2-DMIm (12,537), sugerem que a presença do substituinte metilo na posição 2 do anel imidazólico reduz o carácter ácido do mesmo.

No entanto, os resultados do método potenciométrico de que se dispõe não são suficientes para permitir tirar conclusões sobre os átomos em que ocorre a libertação de protões. Na realidade, o método potenciométrico só permite obter constantes de equilíbrio macroscópicas; a desprotonação, porém, é geralmente um fenómeno complexo que envolve diversas constantes microscópicas: no caso presente, para um dado ligando, poderá ocorrer desprotonação do grupo amida, no caso das 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas (ou do grupo pirrólico, no caso da imidazola) e, ou, desprotonação de grupos C-H do anel imidazólico. Consequentemente, o esclarecimento deste ponto requer a utilização de outras técnicas experimentais, que permitam a identificação das microespécies existentes.

Finalmente, é de referir que, por outro lado, se considera muito improvável, que os referidos equilíbrios de desprotonação não passem de meros "equilíbrios fantasmas", aceites pelo programa para melhorar o ajuste matemático das equações de B.M. aos dados experimentais. Esta conclusão é consequência dos resultados obtidos quando se testaram os métodos experimental e de cálculo, conforme se descreve no apêndice 2, usando espécies com uma primeira constante de acidez da ordem de 10^{-7}-10^{-9} e com e sem uma segunda constante de acidez da ordem de 10^{-12} (anião diidrogenofosfato e

ácido bórico respectivamente): as constantes destas espécies foram determinadas no mesmo intervalo de pH que as dos ligandos estudados e os resultados da literatura foram reproduzidos, sendo rejeitada a protólise com constante de acidez mais baixa quando não existente (ácido bórico).

2.2.3 - Resultados para os parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0 e sua discussão

Os valores das constantes de equilíbrio (protonação e desprotonação) determinados para as 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas, a imidazola, a acrilamida e a acetamida, a três temperaturas, permitem calcular os valores dos respectivos parâmetros termodinâmicos, ΔH^0 e ΔS^0 (figura 2.2.1 e tabelas 2.2.10 e 2.2.12). Estes parâmetros foram calculados admitindo que ΔH^0 é independente da temperatura, já que o número reduzido de pontos não justifica modelos mais elaborados (ver no apêndice 3 a descrição do método de cálculo, bem como outras considerações sobre este assunto). Apesar das limitações dos cálculos e respectivos resultados, foi possível obter alguma informação sobre o comportamento termodinâmico dos sistemas estudados.

Equilíbrios de protonação

Os valores de ΔH^0 e ΔS^0 associados ao equilíbrio de protonação dos ligandos Im, CIm, CMIm e CEIm são apresentados na tabela 2.2.10.

Na tabela 2.2.11 comparam-se os valores de ΔH^0 e ΔS^0 obtidos para as protólises da Im com valores de literatura; a concordância verificada para os valores dos parâmetros referentes à protonação foi razoável.

Na generalidade, os restantes ligandos apresentam um comportamento idêntico ao da Im.

A tabela 2.2.10 mostra que o ΔH^0 de protonação de CIm é menor do que o ΔH^0 de protonação de Im. A presença do substituinte 2-carbamoiletilo (na posição 1), que é um grupo electrofílico, poderá ser responsável por este facto.

Comparando entre si os resultados para os ligandos CIm, CMIm e CEIm, verifica-se (tabela 2.2.10) que a introdução de um substituinte alquilo na posição 2 (adjacente ao azoto protonável) é acompanhada de um aumento no valor absoluto de ΔH^0. Este facto poderá estar associado à presença dos grupos alquilo, repulsores de densidade electrónica. O referido efeito é mais pronunciado no caso do substituinte ser o metilo (CMIm) do que no caso de o substituinte ser o etilo (CEIm).

A coincidência verificada no sentido de variação de ΔH^0 e pK_{a_1} (LH_2^+) sugere que, para os ligandos em questão (CIm, CMIm e CEIm) e nas condições experimentais em que foram efectuadas as determinações, o factor dominante na termodinâmica do equilíbrio é geralmente o entálpico. Para o ligando CEIm a referida conclusão não é tão segura.

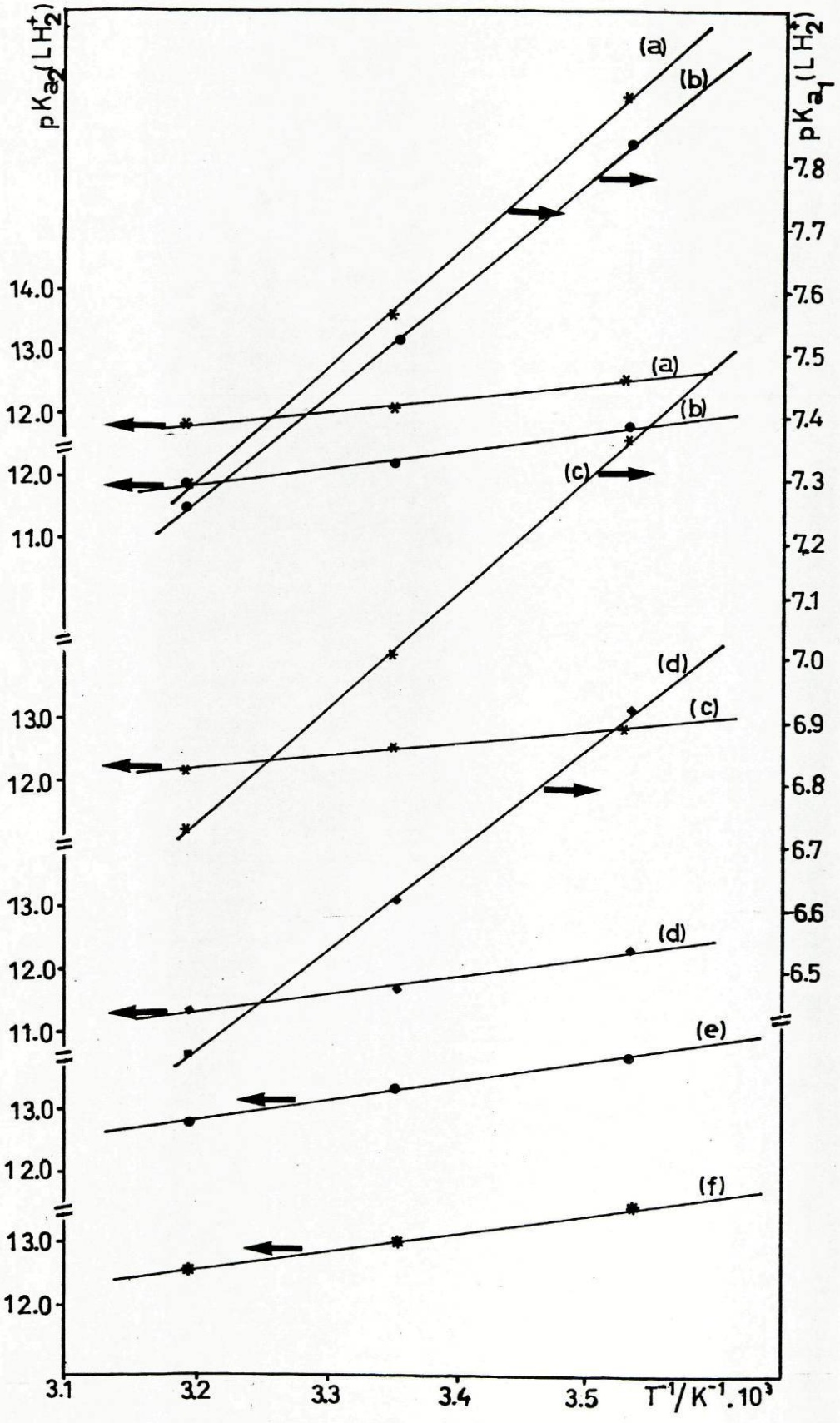


Figura 2.2.1 - Variação das constantes de protólise dos ligandos, LH, com o inverso da temperatura absoluta: a) CMIm; b) CEIm; c) Im; d) CIm; e) acetamida; f) acrilamida.

Tabela 2.2.10

Valores (médios), a 25°C, de ΔH^0 e ΔS^0 associados a equilíbrios de protonação dos ligandos*. R é o coeficiente de correlação do ajuste[37].

Ligando (LH)	ΔH^0/KJmol^{-1}	$-\Delta S^0$Jmol^{-1}K^{-1}	R
Im	36	15	0,9994
CIm	31	21	0,9986
CMIm	35	27	0,9989
CEIm	33	33	0,9996

* Os valores de pK_{a_1} (LH_2^+) são apresentados na tabela 2.2.5.

Tabela 2.2.11

Valores de ΔH^0 e ΔS^0 publicados para equilíbrios de protonação e de desprotonação da imidazola (LH).

	ΔH^0/KJmol^{-1}	$-\Delta S^0$/Jmol^{-1}K^{-1}	t/°C	Método	I/M	Ref.
$pK_{a_2}(LH_2^+)$						
14,44	74[a]	29[a]	25	espect.	0 corr.	4
12,59	38	111	25	pot.	0,1(KNO_3)	b
$pK_{a_1}(LH_2^+)$						
7,06	38[a]	8[a]	25	calor.	3 (ClO_4^-)	13
----	37[a]	----	25	calor.	0,2(NaCl)	38
6,99	37[a]	10[a]	25	calor.	0,011	39
----	35	16	25	pot.	0,1(KNO_3)	6
7,00	36	15	25	pot.	0,1(KNO_3)	b
6,99	37	10	25	pot.	0 corr.	6
7,06	35[a]	17[a]	25	pot.	0	40

a - Resultados convertidos de Kcal mol^{-1} (ΔH^0) ou cal mol^{-1}K^{-1} (ΔS^0)

b - Determinados neste trabalho

Quanto à variação de entropia, ΔS^0, constata-se (tabela 2.2.10) que o seu valor absoluto aumenta com a complexidade da molécula: Im < CIm < < CMIm < CEIm.

Equilíbrios de desprotonação

Os resultados obtidos encontram-se na tabela 2.2.12.

Da análise da referida tabela constata-se que os valores dos coeficientes de correlação de ajuste dos resultados experimentais a uma recta são, de um modo geral, inferiores aos encontrados no caso dos equilíbrios de protonação. Uma maior dispersão de resultados é compreensível, por se tratar, neste caso, de equilíbrios com constantes muito pequenas $K_{a_2} \simeq 10^{-12}$ - 10^{-13}) e, consequentemente, de determinação mais imprecisa (como já se referiu anteriormente). É interessante notar, contudo, que os valores de ΔH^0 referentes a este equilíbrio de desprotonação são da mesma ordem de grandeza para todos os ligandos estudados (incluindo imidazola e amidas simples).

Nestas reacções de desprotonação parece ter importância predominante o factor entrópico: verifica-se que, embora os valores de ΔH^0 não difiram apreciavelmente nos ligandos CIm, CMIm e CEIm, o primeiro apresenta uma constante de acidez mais elevada que os dois restantes ($K_{a_2}(LH_2^+)$: $10^{-11,66}$(CIm), $10^{-12,13}$(CMIm) e $10^{-12,21}$(CEIm)), o que parece estar relacionado com o facto de ΔS^0 ser menos negativo.

Tabela 2.2.12

Valores (médios), a 25°C, de ΔH^0 e ΔS^0 associados a equilíbrios de desprotonação dos ligandos*. R é o coeficiente de correlação de ajuste[37].

Ligando (LH)	ΔH^0/KJmol^{-1}	$-\Delta S^0$/Jmol^{-1}K^{-1}	R
Im	38	111	0,9854
CIm	56	39	0,9806
CMIm	44	88	0,9831
CEIm	55	52	0,9826
Acrilamida	61	44	0,9990
Acetamida	67	33	0,9999

* Os valores de $pK_{a_2}(LH_2^+)$ (imidazola e derivados) e de $pK_a(LH)$ (amidas) são apresentados nas tabelas 2.2.5 e 2.2.8, respectivamente.

2.2.4 - Conclusões

Os resultados deste estudo evidenciam que os ligandos CIm, CMIm e CEIm se comportam como partículas anfipróticas em meio alcalino (pH 8-9), com carácter básico intermédio ($pK_{a_1}(LH_2^+) \simeq 7$) e com carácter ácido fraco ($pK_{a_2}(LH_2^+) \simeq 12$). Verificou-se que os derivados da imidazola 1-MIm e 1,2-DMIm apresentam também (nas mesmas condições experimentais) carácter anfiprótico, sendo os respectivos ácido e base, conjugados da forma neutra, de forças idênticas aos dos ligandos 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas. As amidas primárias estudadas (acrilamida e acetamida) comportam-se, a pH 9-10, como ácidos, mas com constante de desprotonação cerca de dez vezes menor que os referidos derivados da imidazola.

Com base exclusivamente em dados potenciométricos de equilíbrio não é possível afirmar com segurança quais os átomos ou grupos de átomos que estão directamente envolvidos nos equilíbrios de protólise em cada caso.

No entanto, pode-se concluir que o carácter básico de todos os ligandos estudados está associado à protonação no $\geqslant N(3)$ do anel imidazólico, como se discutiu em 2.2.2.2. No caso dos ligandos já anteriormente estudados por outros autores (Im, 1-MIm e 1,2-DMIm) verifica-se que os valores obtidos neste estudo para as constantes de basicidade são concordantes com valores da literatura, determinados em condições experimentais semelhantes. De uma maneira geral, incluindo os ligandos estudados pela primeira vez, é possível compreender, em termos de efeitos dos substituintes no anel heterocíclico, as pequenas diferenças de ligando para ligando encontrados nos valores de pK_a, ΔH^0 e ΔS^0 do equilíbrio de protonação.

Além do carácter básico, todos os derivados da imidazola estudados são ácidos fracos, com constante de desprotonação da mesma ordem de grandeza ($\sim 10^{-12} - 10^{-13}$). Mais precisamente, quer as 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas quer as amidas primárias simples (ver 2.2.2.3) quer ainda os derivados alquílicos da imidazola substituídos na posição 1 (ver 2.2.2.4) apresentam comportamento ácido, com constantes de desprotonação e respectivos valores de ΔH^0 semelhantes. Este facto impede que, nas 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas, se possa associar de modo inequívoco a desprotonação a qualquer átomo ou grupo de átomos das moléculas, em particular ao grupo amida.

BIBLIOGRAFIA

1 - Walba e Isensee, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5488(1955).

2 - Walba e Isensee, J. Org. Chem., 21, 702(1956).

3 - Yagil, Tetrahedron, 23, 2855(1967).

4 - George, Hanamia, Irvine e Abu. Issa, J. Chem. Soc., V, 5689(1964).

5 - Krishnamurthy, Inorg. Chim. Acta, 26, 137(1978).

6 - Datta e Grzybowski, J. Chem. Soc., B, 136(1966).

7 - Mickel e Andrews, J.Amer.Chem. Soc., 77, 5291(1955).

8 - Mathur e Lal, J. Org. Chem., 63, 439(1959).

9 - Martin e Edsall, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5033(1958).

10 - Tanford, Wagner, J. Amer. Chem. Soc., 75, 434(1953).

11 - Marsicano e Hancock, J. Chem. Soc., 3, 228(1978).

12 - Chakravorty e Cotton, J. Phys. Chem., 67, 2878(1963).

13 - Holmes e Williams, J. Chem. Soc., A, 1256(1967).

14 - Li, Tang e Mathur, J. Phys. Chem., 65, 1074(1961).

15 - Christensen, Wrathall e Yzatt, Anal. Chem., 40, 175(1968).

16 - Stark, Biochemistry, 4, 588(1965).

17 - Blais, Enea e Berthon, Thermochim. Acta, 20, 335(1977).

18 - Homer e Moodie, J. Chem. Soc., 4377(1963).

19 - Arnett, Mitchell e Murty, J. Amer. Chem. Soc., 96, 3875(1974).

20 - Sundberg e Martin, Chem. Rev., 74, 471(1974) e referências aí contidas.

21 - Olofson, Thompson e Michelman, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1865(1964).

22 - Harris e Randall, Chem. Ind,. (London), 1728(1965).

23 - Vaughan, Mughrabi e Chung Wu, J. Org. Chem., 35, 1141(1970).

24 - Branch e Clayton, J. Amer. Chem. Soc., 50, 1680(1928).

25 - Kezdy, Bruylants, Bull. Soc. Chim. Belg., 69, 602(1960).

26 - Irving, Milles e Pettit, Anal. Chim. Acta, 38, 475(1967).

27 - Wozniak e Nowogrocki, Talanta, 25, 633(1978).

28 - Anderegg, Helv. Chim. Acta, 50, 2333(1967).

29 - Thompson, Inorg. Chem., 1, 491(1962).

30 - Susi, Timasheff e Ard, J. Biol. Chem., 239, 3051(1964).

31 - Hawkins e Perrin, J. Chem. Soc., 1351(1962).

32 - Güntensperger, Zuberbühler, Helv. Chim. Acta, 60, 2584(1977).

33 - Li, White e Doody, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6219(1954).

34 - Sundberg, Bryan, Taylor, Jr. e Taube, J. Amer. Chem. Soc., 96, 381 (1974)

35 - Öfele e Kreiter, Chem. Ber., 105, 529(1972).

36 - Schonherr e Wanzlick, Chem. Ber., 103, 1037(1970).

37 - Texas Instruments "TI programmable 58/59, Personal Programming" pág. V-35.

38 - Wadsö, Acta Chem. Scand., 16, 479(1962).

39 - Christensen, Wrathall, Izatt, Analyt. Chem., 40, 175(1968).

40 - Smith "Thermodynamic stabilities of the metal ion complexes of same molecules associated with allergy", Ph.D. Thesis, Kansas State Univ., 1961.

2.3 - COMPLEXOS DE CATIÃO PRATA (I) COM IMIDAZOLA

Embora existam publicados resultados para as constantes de formação de complexos de catião prata(I) com imidazola[1-8], o estudo do sistema foi incluído neste trabalho pelas razões a seguir indicadas. Por um lado, visou-se testar, na medida do possível, os métodos experimental e de cálculo utilizados, por comparação dos resultados obtidos neste trabalho com valores de literatura. Por outro lado, procurou-se obter valores para as constantes de equilíbrio do sistema catião prata(I)-imidazola em condições idênticas àquelas em que foram efectuados os estudos dos complexos do referido catião com CIm, CMIm e CEIm, para tornar possível uma análise comparativa dos resultados obtidos (em termos qualitativos e quantitativos).

Para tentar esclarecer alguns aspectos dos resultados obtidos, nomeadamente no que respeita aos equilíbrios de desprotonação dos complexos de catião prata(I), realizaram-se, em condições experimentais idênticas, determinações preliminares das mesmas grandezas para derivados da imidazola com substituintes alquílicos, nomeadamente 1-metilimidazola, 1-MIm, e 1,2-dimetilimidazola, 1-2-DMIm.

O estudo dos equilíbrios de complexação, primeiramente efectuado a 25°C, foi repetido a 10 e 40°C, apenas para a imidazola, por razões idênticas às referidas em 2.2, a propósito dos equilíbrios de protólise, o que permitiu o cálculo dos valores dos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0.

2.3.1 - Condições experimentais

As constantes de formação dos complexos foram determinadas mediante titulação de soluções que contêm catião metálico, ligando e ácido forte (este último para fazer baixar o pH de modo a tornar o meio neutro ou apenas levemente alcalino) com catião metálico ou com ácido forte ou ainda, em alguns casos, com ligando.

Em cada ponto da titulação mediram-se as concentrações livres de catião prata(I) e de catião hidrogénio, utilizando para tal eléctrodos selectivos de catião metálico e eléctrodos de vidro respectivamente (ver tabela 4.1.1).

Na generalidade, o procedimento experimental e os métodos e técnicas de cálculo envolvidos na execução deste estudo encontram-se descritas nos capítulos 4.1 e 4.2, respectivamente. Referem-se, a seguir, apenas alguns detalhes adicionais sobre a recolha de dados experimentais e os modelos de cálculo analisados.

2.3.1.1 - Recolha de dados experimentais

Com o objectivo de efectuar uma análise detalhada do sistema fizeram-se variar quer as concentrações absolutas de catião prata(I), C_{Ag}, e imidazola, C_{LH}, quer a sua razão C_{Ag}/C_{LH} quer o pH.

Na tabela 2.3.1 apresentam-se os valores numéricos destas grandezas para todas as séries de determinações efectuadas para o sistema catião prata(I)-Im bem como resultados típicos obtidos em cada série de determinações.

No caso dos complexos de catião prata(I) com os derivados alquílicos da imidazola 1-MIm e 1,2-DMIm o estudo foi muito menos extenso. Na tabela 2.3.2 indicam-se igualmente as condições experimentais em que foram efectuadas as determinações e apresentam-se resultados típicos obtidos.

Tabela 2.3.1

Resultados típicos, a 25°C, para complexos de Ag(I) com Im

$mM + nL + pH \rightleftarrows M_mL_nH_p$

r - constante de formação rejeitada

PARAMETROS FIXADOS: $pK_{ag}=13,85$; $\log \beta_{0\ 1\ 1}=12,588$; $\log \beta_{0\ 1\ 2}=19,590$

ENSAIO A

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (5,000-4,000)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (6,463-5,170)\cdot 10^{-3}$ M	pH=6,44-5,65	18
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 1,3$	pAg=2,68-2,51	
Titulante	$C_H = 2,000\cdot 10^{-2}$ M		

Medição de	m	n	p	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pH+pAg (R.C.) [a]	1	1	0	r	6,5	1,11
	1	1	1	15,6485(22)		
	1	2	1	r		
	1	2	2	32,1776(17)		
pH+pAg (Phil) [b]	1	1	1	15,6666(38)	9,9	7,04
	1	2	2	32,1777(31)		
pAg (Phil)	1	1	1	15,3101(58)	32	10,51

Tabela 2.3.1 (continuação)

Medição de	m	n	p	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pAg(Phil)	1	1	1	não converge		
	1	2	2			
pAg(Phil)	1	2	2	não converge		
pH	1	1	0	r	2,4	8,97
	1	1	1	15,7501(70)		
	1	2	1	23,755(65)		
	1	2	2	32,1570(24)		
pH	1	1	1	15,679(15)	3,8	9,60
	1	2	2	32,1746(23)		

Tabela 2.3.1 (continuação)

ENSAIO B

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = 1,000 \cdot 10^{-2}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (4,549-3,639) \cdot 10^{-2}$ M	pH=7,08-6,98	21
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 4,6$	pAg=5,00-4,70	
Titulante	$C_M = 1,000 \cdot 10^{-2}$ M		

Medição de	m	n	p	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pH+pAg (R.C.)	1	1	0	9,351(20)	3,4	11,54
	1	1	1	16,234(34)		
	1	2	0	r		
	1	2	1	23,563(45)		
	1	2	2	31,8730(54)		
pH+pAg (R.C.)	1	1	0	9,641(15)	3,9	6,46
	1	1	1	r		
	1	2	1	23,446(58)		
	1	2	2	31,813(13)		
	1	2	3	37,841(40)		
pH+pAg (Phil)	1	1	0	9,401(35)	4,6	4,27
	1	1	1	16,408(53)		
	1	2	1	23,620(62)		
	1	2	2	31,8308(97)		
pH+pAg (Phil)	1	1	0	9,713(20)	4,8	1,07
	1	2	1	23,579(66)		
	1	2	2	31,752(22)		
	1	2	3	37,999(54)		

Tabela 2.3.1 (continuação)

medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pAg (R.C.)	1	1	0	10,6374(21)	0,58	5,55
	1	1	1	16,083(93)		
	1	2	1	24,26(19)		
	1	2	2	r		
pAg (R.C.)	1	1	1	16,264(21)	2,1	4,18
	1	2	2	31,8971(24)		
pAg (R.C.)	1	2	2	31,9653(28)	8,2	2,36
pAg (R.C.)	1	1	0	10,6250(32)	8,6	2,36
	1	2	1	r		
	1	2	2	r		
	1	2	3	37,176(38)		
pH	1	1	0	r	1,4	2,65
	1	2	1	23,002(31)		
	1	2	2	31,032(22)		
	1	2	3	36,45(10)		
pH	1	1	0	r	1,4	2,14
	1	1	1	r		
	1	2	1	23,249(39)		
	1	2	2	31,254(32)		
	1	2	3	36,828(80)		

Tabela 2.3.1 (continuação)

ENSAIO C

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (1,000-0,8000)\cdot 10^{-2}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (4,598-3,678)\cdot 10^{-2}$ M	pH=7,08-6,87	23
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 4,6$	pAg=5,25-4,99	
Titulante	$C_H = 2,000\cdot 10^{-2}$ M		

Medição de	m	n	p	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pH+pAg (Phil)	1	1	0	r	25	4,62
	1	1	1	r		
	1	2	1	24,086(27)		
	1	2	2	32,1082(54)		
	1	2	3	r		
pH+pAg (Phil)	1	1	0	9,853(22)	22	6,48
	1	2	1	r		
	1	2	2	32,001(11)		
pH+pAg (R.C.)	1	1	0	r	25	2,40
	1	1	1	r		
	1	2	1	24,032(25)		
	1	2	2	32,0870(55)		
	1	2	3	r		

Tabela 2.3.1 (continuação)

Medição de	m	n	p	log β(σ)	$R \cdot 10^4$	χ^2
pH+pAg (R.C.)	1	1	0	9,812(22)	22	0,37
	1	1	1	r		
	1	2	1	r		
	1	2	2	31,987(10)		
pAg (Phil)	1	1	0	r	1,6	2,93
	1	2	1	r		
	1	2	2	32,07500(58)		
pAg (R.C.)	1	1	0	r	1,5	3,21
	1	2	1	r		
	1	2	2	32,06128(55)		
pH	1	1	0	não converge		
	1	2	2			
pH	1	1	1	não converge		
	1	2	1			
	1	2	2			
pH	1	2	2	não converge		

Tabela 2.3.1 (continuação)

ENSAIO D

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
Titulado	$C_M = (6,000-6,800)\cdot 10^{-3}$ M $C_{LH} = (5,863-4,690)\cdot 10^{-2}$ M $C_{LH_0}/C_{M_0} = 9,8$	pH=7,80-7,76 pAg=6,28-5,94	16
Titulante	$C_M = 1,000\cdot 10^{-2}$ M		

Medição de	m	n	p	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pH+pAg (R.C.)	1	1	0	9,169(46)	1,8	4,00
	1	2	2	31,9557(97)		
pH+pAg (Orion)[c]	1	1	0	9,142(48)	1,8	3,33
	1	2	2	31,9634(95)		
pAg(R.C.)	1	1	0	9,597(67)	0,91	5,00
	1	2	2	31,907(15)		
pAg(Orion)	1	1	0	9,533(56)	0,65	4,00
	1	2	2	31,923(11)		
pH	não se obteve convergência com nenhum dos modelos					

Tabela 2.3.1 (continuação)

ENSAIO E

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (5,000-4,000)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (0,000-2,130)\cdot 10^{-2}$ M	pH=5,90-6,45	17
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 0$	pAg=2,43-4,32	
Titulante	$C_{LH} = 1,065\cdot 10^{-1}$ M		

Medição de	m	n	p	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pH+pAg	1	1	0	9,421(66)	27	6,25
	1	1	1	15,450(57)		
	1	2	1	24,721(64)		
	1	2	2	32,076(14)		
	1	2	3	r		
pH+pAg	1	1	0	9,466(66)	27	6,25
	1	1	1	15,450(57)		
	1	2	0	r		
	1	2	1	24,721(67)		
	1	2	2	32,076(14)		
pAg	1	1	0	9,39(44)	2,9	10,23
	1	1	1	15,508(25)		
	1	2	1	24,84(17)		
	1	2	2	32,014(24)		
pH	1	1	0	9,005(59)	1,9	5,26
	1	1	1	15,519(27)		
	1	2	1	24,975(13)		
	1	2	2	32,1321(73)		

a - Resina condutora; b - Philips; c - Orion
(ver tabela 4.1.1)

Tabela 2.3.2

Comparação de resultados, para as constantes de formação dos complexos Ag(I) com 1-MIm e 1,2-DMIm[a-d],

$$\beta_{p\ q\ r} = \frac{|M_p L_q H_{2q+r}|}{|M|^p |LH_2|^q |H|^r}$$

Nº Pontos	pH	pAg	$\beta_{1\ 1\ -2}$(σ)	$\beta_{1\ 1\ -1}$(σ)	$\beta_{1\ 2\ -3}$(σ)	$\beta_{1\ 2\ -2}$(σ)	$\beta_{1\ 2\ -1}$(σ)	R·10³	χ²
				Ag(I)-1-MIm					
21	7,14-6-98	5,13-4,61	e	r[f]	e	-7,1744(56)	e	5,8	109,06
"	"	"	r	r	-15,635(16)	-7,2125(20)	r	1,4	3,92
"	"	"	-10,752(23)	-3,738(26)	-15,695(15)	-7,2608(17)		0,26	6,46
				Ag(I)-1,2-DMIm					
21	8,18-7,98	5,51-4,94		r	e	-8,886(11)	e	- 12	106,02
"	"	"	-11,760(15)	r	r	-9,0623(72)	r	2,6	3,67
"	"	"	-12,037(29)	r	-18,391(31)	-9,0185(40)	e	0,99	5,44
26	7,28-7,07	4,66-4,14	-11,76(26)	r	r	-8,720(21)	-1,9414(63)	2,0	3,85

a - Ver sequências de cálculo em 4.2.1.6.

b - Logaritmos das constantes (desvios padrões entre parêntesis)

c - Medição de pAg + pH, a 25°C e I = 0,1M (KNO_3)

$C_{Ag} = 1,0 \cdot 10^{-2}$M $C_{LH} = (4,5\text{-}3,6) \cdot 10^{-2}$M Titulante: Ag^+

d - Parâmetros fixados:

1-MImH⁺ pK_{a_1}=7,02; pK_{a_2}=12,14; $K_{ag} = 1,398 \cdot 10^{-14}$

1,2-DMImH⁺ pK_{a_1}=8,05; pK_{a_2}=12,54; "

e - Constante não incluída no modelo de cálculo.

f - Constante rejeitada.

2.3.1.2 - Modelos de cálculo analisados

As constantes de protólise do ligando (ver tabela 2.2.5) e a constante de autoprotólise da água (ver apêndice 1) foram considerados como parâmetros fixos no tratamento dos resultados.

Os modelos de cálculo analisados foram seleccionados com base no conhecimento previamente existente sobre as propriedades coordenadoras do ligando ou ligandos afins e sobre a configuração electrónica do catião metálico coordenado. Por sua vez, os valores atribuídos, à partida, às constantes de formação incluídas em cada modelo foram selecionados de acordo com os valores publicados para constantes de formação de complexos em que os grupos coordenadores envolvidos são idênticos ou apresentam afinidades de comportamento com os dos ligandos que se pretendia estudar. Além disso, essas estimativas iniciais foram variadas de modo a evitar que o sistema não convergisse por se ter usado uma estimativa inicial demasiado afastada do verdadeiro valor do parâmetro a ajustar.

Imidazola

Foram analisados os seguintes modelos de cálculo:

Modelo I - $LH/LH_2/AgLH/AgL_2H_2$: tem em conta apenas o carácter básico do ligando e a formação de complexos 1:1 e 1:2 com ligando na forma neutra.

Modelo II - $L/LH/LH_2/AgLH/AgL_2H_2$: tem em conta o carácter anfiprótico do ligando e a formação dos complexos referidos para o modelo I.

Modelo III - $L/LH/LH_2/AgL/AgLH/AgL_2H/AgL_2H_2/AgL_2H_3$: tem em conta, além das espécies referidas no modelo II, a formação de complexos protonados e desprotonados.

O modelo III foi o que se mostrou mais correcto na interpretação dos dados experimentais.

No entanto, um modelo semelhante a este último, mas que não inclui a constante de formação da espécie ML_2H_3, também se mostrou estatisticamente aceitável (de acordo com o critério descrito em 4.2.1.5). Este aspecto será discutido no capítulo 4.2 (concretamente em 4.2.2.2) porque se escolheu este sistema para exemplificar as vantagens dos métodos computacionais, no respeitante ao detalhe que permitem obter na descrição do sistema.

Na tabela 2.3.1 são apresentados resultados típicos obtidos, a 25°C, com os modelos mais correctos, nas diferentes séries de ensaios efectuadas. Para cada ensaio típico apresentam-se os resultados obtidos a partir dos valores de pAg, de pH e de pAg e pH.

N-metilimidazolas

Os modelos analisados no estudo dos complexos de catião prata(I) com 1-metilimidazola e 1,2-dimetilimidazola foram idênticos aos analisados no caso da imidazola e pelas mesmas razões. As conclusões a que se chegou quanto ao modelo ou modelos que se mostraram mais correctos para a interpretação dos dados experimentais foram também análogas em todos os sistemas referidos.

De esclarecer, no entanto, que no caso dos ligandos 1-metilimidazola e 1,2-dimetilimidazola se usou uma sequência de cálculo diferente da utilizada para a imidazola, partindo-se do ligando na forma catiónica, LH_2 (ver em 4.2.1.6 as razões para este procedimento). Por exemplo, a sequência de cálculo correspondente ao modelo mais complicado foi:

$$LH_2/LH/L/AgLH/AgL/AgL_2H_3/AgL_2H_2/AgL_2H.$$

Na tabela 2.3.2 são apresentados resultados típicos obtidos com os diversos modelos.

2.3.2 - Resultados e sua discussão

Os resultados obtidos para as constantes de formação globais dos complexos de catião prata(I) com imidazola com o modelo que se mostrou mais correcto na interpretação dos dados experimentais e calculados conforme se descreve em 4.2.3, são apresentados nas tabelas 2.3.3 e 2.3.4.

Na tabela 2.3.3 apresentam-se os valores das constantes globais de formação determinados a 10, 25 e 40°C, com base em dados de pAg e pH.

Na tabela 2.3.4 apresentam-se os valores das constantes globais de formação determinadas a 25°C, com base em dados de pAg, de pH e de pAg e pH.

O número reduzido de determinações efectuadas para 1-metilimidazola e 1,2-dimetilimidazola foi considerado insuficiente para permitir uma análise estatística de resultados com significado, com vista ao cálculo de resultados finais. Por esta razão apenas se apresentam resultados típicos determinados a 25°C, com base na medição de pAg e pH (os cálculos foram efectuados a partir do ligando na forma catiónica), na tabela 2.3.2.

Os valores dos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0 associados a cada um dos equilíbrios presentes no sistema catião prata(I)-Im e calculados, a partir dos resultados apresentados na tabela 2.3.3 pelo processo descrito no apêndice 3, são apresentados adiante, aquando da discussão dos resultados, nas tabelas 2.3.5, 2.3.8 e 2.3.9.

A partir dos resultados finais obtidos a 25°C (tabela 2.3.3) elaboraram-se, segundo o processo descrito no apêndice 4, diagramas de distribuição a pH constante e a pLH constante. Os referidos diagramas são apresentados na figura 2.3.1.

A composição das soluções utilizadas nos ensaios em que foi obtida cada uma das constantes globais de formação, $\beta_{m\ n\ p}$, é incluída na tabela 2.3.1.

A concentração relativa aproximada que cada uma das espécies em equilíbrio apresenta em condições experimentais bem definidas (valores conhecidos de C_{Ag}, C_{LH}, C_H, pAg e pH, patentes na tabela 2.3.1) pode ler-se directamente nos diagramas de distribuição, figura 2.3.1.

Uma análise deste tipo permite, por exemplo, avaliar a coerência existente entre resultados parciais, obtidos em cada série de determinações, e os resultados finais determinados para o sistema.

Tabela 2.3.3

Valores (logarítmos) de constantes de formação obtidos a 10, 25 e 40°C, $I = 0,1\underline{M}$ (KNO_3), com base em medições de pAg + pH, correspondentes aos equilíbrios: $\beta_{m\,n\,p} = \dfrac{|Ag_mL_nH_p|}{|Ag|^m|L|^n|H|^p}$, sendo $LH = Im$

Parâmetros fixos: $pK_{ag} = \begin{cases} 14,35\ (10^\circ C) \\ 13,85\ (25^\circ C) \\ 13,38\ (40^\circ C) \end{cases}$; Protólises de LH_2^+ : $pK_{a_1} = \begin{cases} 7,350 \\ 7,002 \\ 6,722 \end{cases}$; $pK_{a_2} = \begin{cases} 12,846\ (10^\circ C) \\ 12,588\ (25^\circ C) \\ 12,161\ (40^\circ C) \end{cases}$

t/°C	$\beta_{1\,1\,0}(\sigma)$	$\beta_{1\,1\,1}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,1}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,2}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,3}(\sigma)$
10	10,099(24)	16,116(16)	24,646(31)	33,2130(69)	39,42(12)
25	9,6844(90)	15,6491(19)	24,038(16)	32,1436(12)	37,749(24)
	(9,5134(89))	(15,6586(16))	(23,916(14))	(32,05892(83))	-----
40	9,344(15)	15,1563(50)	23,149(19)	30,7971(50)	36,0(2)

Tabela 2.3.4

Valores (logarítmos) de constantes de formação obtidos a 25°C e $I = 0,1\underline{M}$ (KNO_3), correspondentes a equilíbrios do tipo: $\beta_{m\ n\ p} = \dfrac{|Ag_mL_nH_p|}{|Ag|^m|L|^n|H|^p}$, sendo $LH = Im$

Parâmetros fixos:

$pK_{ag} = 13,85$; Protólises de LH_2^+ : $pK_{a_1} = 7,002$; $pK_{a_2} = 12,588$

Medição de	$\beta_{1\ 1\ 0}(\sigma)$	$\beta_{1\ 1\ 1}(\sigma)$	$\beta_{1\ 2\ 1}(\sigma)$	$\beta_{1\ 2\ 2}(\sigma)$	$\beta_{1\ 2\ 3}(\sigma)$
pH + pAg	9,6844(90)	15,6491(19)	24,038(16)	32,1436(12)	37,749(24)
pH	----	15,7284(45)	----	32,1331(15)	----
pAg	9,559(43)	15,511(27)	----	32,05633(55)	----

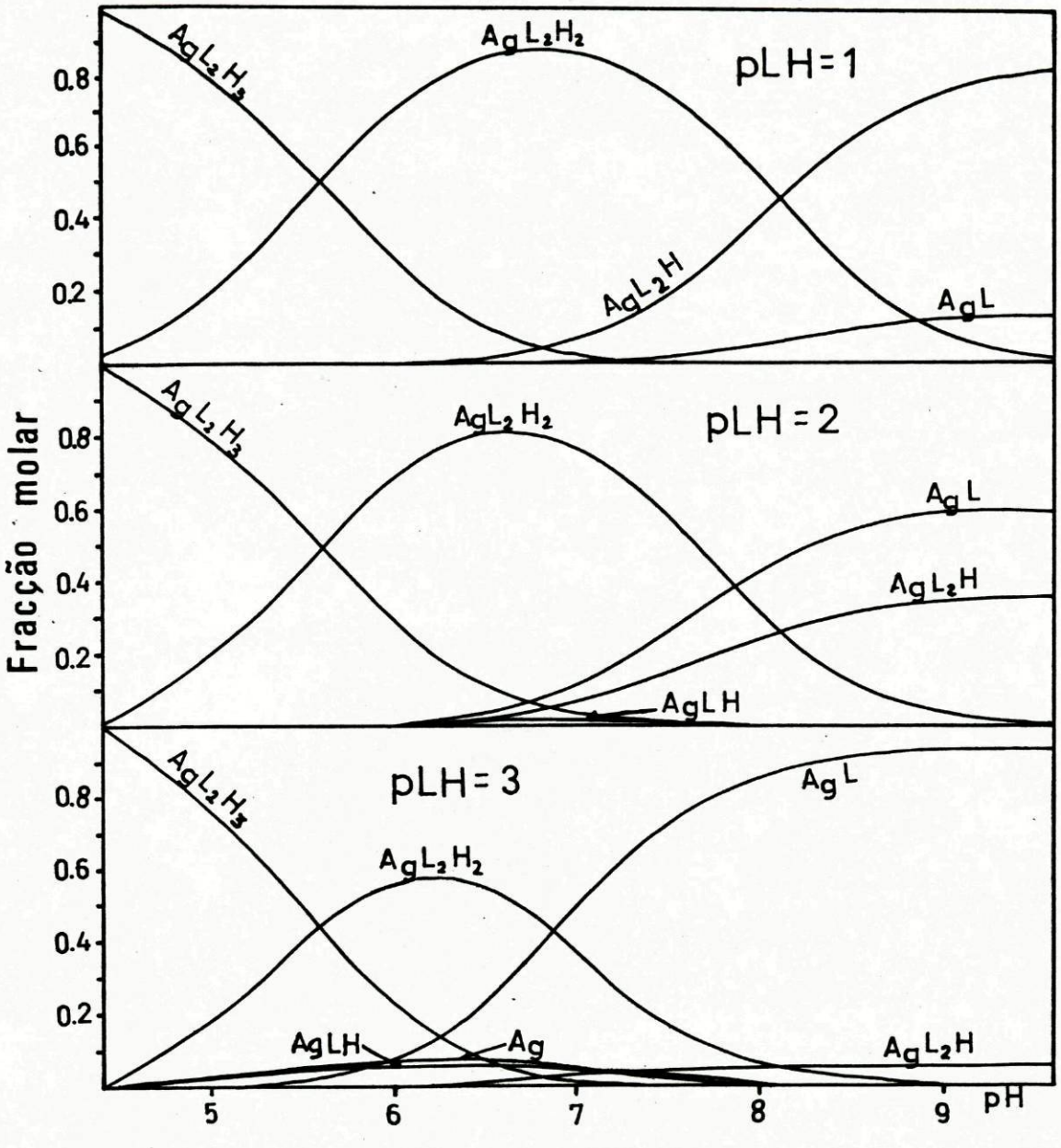


Figura 2.3.1.a - Diagramas de distribuição dos complexos de Im a pLH constante.

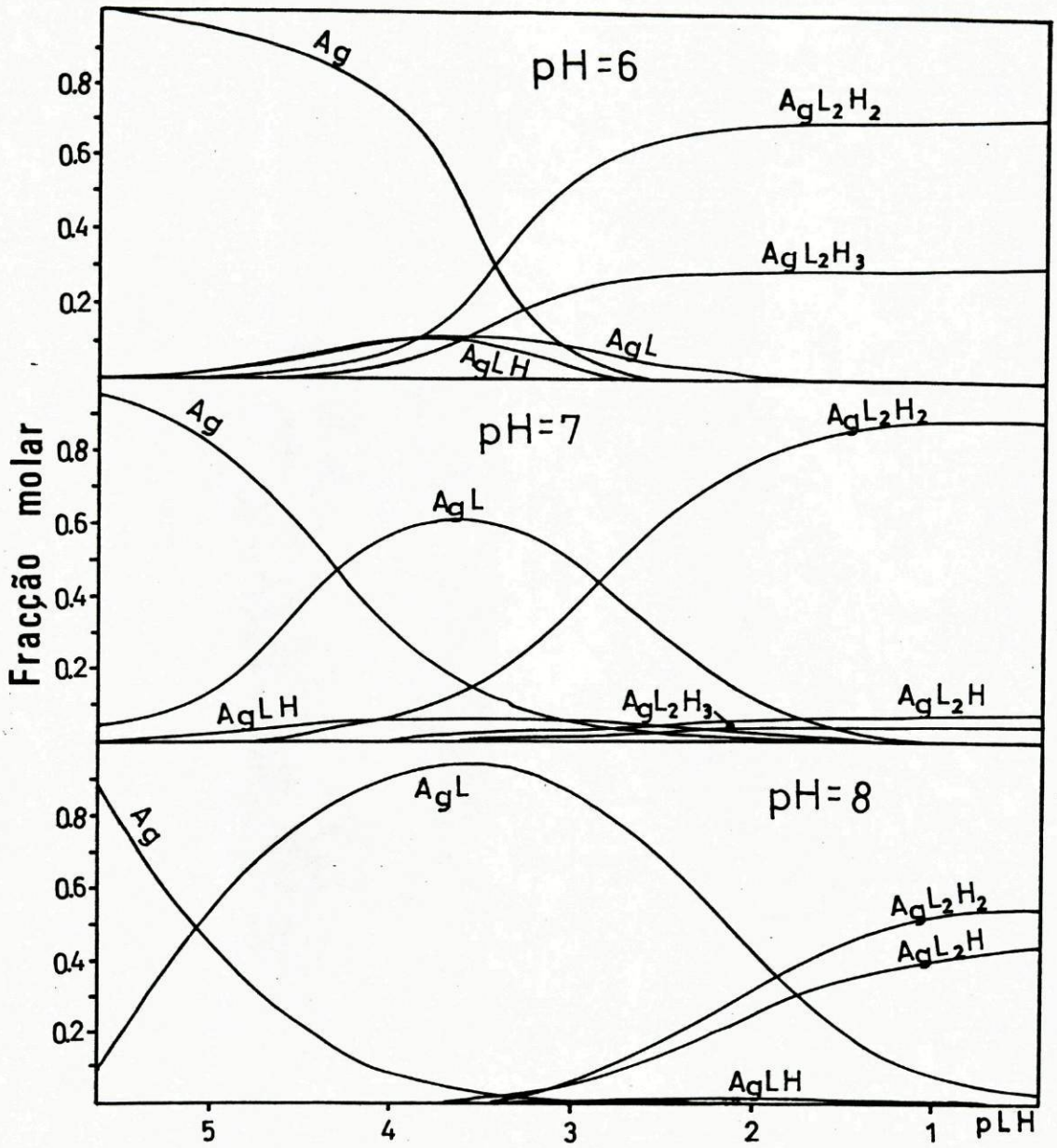


Figura 2.3.1.b - Diagramas de distribuição dos complexos de Im a pH constante.

A discussão dos resultados que se segue baseia-se fundamentalmente nos resultados obtidos com base na medição simultânea de pAg e pH. De facto, trata-se da situação em que o sistema se encontra mais bem caracterizado,ou seja, apresenta um menor número de graus de liberdade. Uma análise comparativa dos resultados obtidos a partir da medição de duas variáveis (pAg e pH) e de uma só variável (pAg ou pH) é apresentada no capítulo 3.4.

De referir também que neste capítulo se pretende exclusivamente efectuar uma análise crítica comparativa dos resultados obtidos para o sistema catião prata(I)-Im neste estudo e por outros autores. Deste modo procura-se satisfazer um dos objectivos propostos, concretamente,testar e avaliar os métodos utilizados na determinação das constantes de formação de complexos. Uma discussão mais alargada e global dos resultados obtidos para os complexos de catião prata(I) com os diversos ligandos estudados,nomeadamente Im,CIm,CMIm,CEIm,1-MIm e 1,2-DMIm, é apresentada no capítulo 2.4. No capítulo 2.9 é feita uma interpretação comparativa geral dos resultados obtidos para todos os sistemas estudados, envolvendo diversos catiões metálicos.

Os estudos potenciométricos de equilíbrio químico conduzem a valores numéricos para um certo conjunto de constantes globais de formação. O referido conjunto caracteriza-se por ser,de entre os diversos modelos de cálculo analisados computacionalmente, o que melhor se ajusta aos dados experimentais (modelo matematicamente mais correcto). Como se trata de constantes macroscópicas,a técnica não permite afirmar, de modo inequívoco,qual é a estrutura de cada uma das espécies presentes em solução. Além disso,como apenas é possível determinar constantes globais de formação, a interpretação dos resultados obtidos em termos de constantes parciais de formação é também bastante delicada e, por vezes,subjectiva, apesar de ser de grande interesse para a caracterização do sistema.

Na discussão que se segue serão equacionados os equilíbrios associados a cada constante global de formação ajustada. Seguidamente, a cada uma das espécies formadas será atribuído o significado químico considerado mais provável, tendo em atenção, para tal, aspectos estruturais, de estabilidade e outras informações eventualmente existentes.

2.3.2.1 - Espécies de carga 1+

Equilíbrios associados às constantes globais de formação

De acordo com a técnica de cálculo utilizada no estudo deste sistema e que consiste, como se refere em 4.2.1.6, em partir do ligando na forma aniónica, L (LH=Im), à constante global de formação $\beta_{1\,1\,1}$ podem associar-se os seguintes equilíbrios interdependentes:*

(1) $Ag + L + H \rightleftarrows AgLH$ $\qquad \beta_{1\,1\,1}$

(2) $L + H \rightleftarrows LH$ $\qquad \beta_{0\,1\,1} = K_{a_2}^{-1}(LH_2^+)$

(3) $Ag + LH \rightleftarrows AgLH$ $\qquad K_1 = \beta_{1\,1\,1}/\beta_{0\,1\,1}$

$(\log K_1 = \log \beta_{1\,1\,1} - pK_{a_2}(LH_2^+))$

Procedendo de modo idêntico relativamente a $\beta_{1\,2\,2}$:

(4) $Ag + 2L + 2H \rightleftarrows AgL_2H_2$ $\qquad \beta_{1\,2\,2}$

(5) $Ag + 2LH \rightleftarrows AgL_2H_2$ $\qquad \beta_2$

(6) $AgLH + LH \rightleftarrows AgL_2H_2$ $\qquad K_2$

$\log \beta_2 = \log \beta_{1\,2\,2} - 2pK_{a_2}(LH_2^+)$

$\log K_2 = \log \beta_2 - \log K_1$

---

* *Nos casos em que os índices m e p em $\beta_{m\,n\,p}$ ou $K_{m\,n\,p}$ foram suprimidos deve considerar-se m=1 (complexos mononucleares) e p=n (corresponde a não incluir no modelo de cálculo o equilíbrio de desprotonação do ligando).*

Os valores das constantes de formação K_1, K_2 e β_2 (equilíbrios (3), (5) e (6)) determinados a 10, 25 e 40°C, encontram-se na tabela 2.3.5 conjuntamente com os respectivos valores de ΔH^0 e ΔS^0.

Discussão dos resultados

A tabela 2.3.6 evidencia que os valores das referidas constantes de formação são concordantes com outros valores publicados para condições experimentais semelhantes. O mesmo se pode afirmar relativamente aos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0, como mostra a tabela 2.3.7. Consequentemente considerações feitas noutros estudos[1-8, 10] sobre os equilíbrios em discussão e as espécies formadas não serão abordadas de novo.

Analisando pormenorizadamente as tabelas 2.3.6 e 2.3.7 constata-se a existência de uma apreciável dispersão de resultados que nem sempre pode ser atribuível a diferenças de força iónica: compare-se, por exemplo, os resultados de[5] com os de[7], os de[2] com os de[3] e os de[8] com os resultados obtidos neste trabalho. O método experimental utilizado foi basicamente o mesmo em todos os casos (potenciometria); a dispersão de resultados parece excessiva para ser exclusivamente devida a erros experimentais. Nestas condições admite-se que na origem da referida dispersão de resultados estejam limitações inerentes aos métodos de cálculo disponíveis (note-se que alguns dos trabalhos referidos não são recentes), bem como diferenças de opinião quanto à selecção dos modelos de cálculo e à interpretação dos resultados obtidos. Recorde-se que o carácter ácido da imidazola, livre ou coordenada a catião prata(I), foi muitas vezes[1, 2, 4, 5, 7, 8, 10] ignorado na elaboração dos modelos de cálculo; contudo, verifica-se (ver 2.3.2.2) que os equilíbrios de desprotonação dos complexos $AgIm^+$ e $AgIm_2^+$, associados a $\beta_{1\,1\,0}$ e $\beta_{1\,2\,1}$, são importantes para a descrição do sistema.

Os valores de ΔH^0 associados a K_1 e a K_2 são respectivamente menor e da mesma ordem de grandeza dos publicados[8] para a mesma força iónica (os valores apresentados em[8] foram calculados também a partir das constantes de estabilidade, pelo método dos coeficientes de temperatura); relativamentente aos valores publicados para força iónica 1M (obtidos calorimetricamente)[3] as diferenças são também muito maiores para o complexo 1:1 do que para o complexo 1:2. Por sua vez, o valor de ΔH^0 associado a β_2 é próximo do determinado por Bauman e Wang[3]. As diferenças por excesso vericadas nos valores publicados para o ΔH^0 associado a K_1[3, 8] poderão não ser independentes do facto de não terem sido determinadas nesses estudos[3,8]

Tabela 2.3.5

Valores (logarítmos) das constantes de formação dos complexos $AgIm^+$ e $AgIm_2^+$ a diferentes temperaturas e respectivos valores (médios), a 25°C, de ΔH^0 e ΔS^0. R é o coeficiente de correlação de ajuste[9].

t/°C	K_1	K_2	β_2
10	3,270	4,251	7,521
25	3,061	3,906	6,967
40	2,995	3,480	6,475
$-\Delta H^0$ $KJmol^{-1}$	16	44	59
ΔS^0 $Jmol^{-1}$	8	- 73	- 65
R	0,9657	0,9960	1,0000

Tabela 2.3.6.

Valores (logarítmos) publicados para as constantes de formação dos complexos $AgIm^+$ e $AgIm_2^+$, a 25°C[a].

Eléctrodos	I/M	K_1	K_2	β_2	Ref.
pH + pAg[b]	3,0($NaClO_4$)	3,34	4,22	7,55[c]	1
pH	1,0 KNO_3	3,11	3,73	6,84	2
pH	1,0 KNO_3	3,05	3,83	6,88	3
pH	1,0(KNO_3)	3,08	3,86	6,94	4
pAg[d]	0,5 KNO_3	2,70	4,18[b]	6,88	5
pH/pAg[d]	0,5(KNO_3)	2,96	3,99	6,95	6
pAg[d]	0,5 NH_4NO_3	4,0	2,89[b]	6,88-6,90	7
pH	0,1(KNO_3)	3,17	3,76	6,93	8
pH + pAg[e]	0,1(KNO_3)	3,06	3,91	6,97	ƒ

a - Foi, invariavelmente, usado o método potenciométrico
b - Cloreto de prata/prata
c - Calculado[1]
d - Prata metálica
e - Ver tabela 4.1.1
ƒ - Determinados neste trabalho

Tabela 2.3.7

Valores de ΔH^0 ($KJmol^{-1}$) e de ΔS^0 ($Jmol^{-1}K^{-1}$) à temperatura de 25°C ou próxima desta, publicados para o sistema Ag(I)-Im

t/°C	Método	I/M	K_1		K_2		β_2		Ref.
			$-\Delta H^0$	$-\Delta S^0$	$-\Delta H^0$	$-\Delta S^0$	$-\Delta H^0$	$-\Delta S^0$	
20	pot.	0,1 (KNO_3)	23 ± 1	17 ± 4	43 ± 2	73 ± 8			8
30	pot.	0,1 (KNO_3)	25 ± 1	24 ± 4	43 ± 2	74 ± 8			8
25	cal.	1,0 KNO_3	30,5		35,1		65,6		3
25	pot.	≈0,07	2,5	27					9
25	pot.	0,1 (KNO_3)	16	-8	44	73	59	65	*

* Determinados neste trabalho

constantes de formação de complexos desprotonados (ver 2.3.2.2), particularmente $\beta_{1\ 1\ 0}$.

Por sua vez, o valor de ΔS^0 associado a K_1 e concordante com a literatura[8].

2.3.2.2 - Espécies neutras (desprotonadas)

Equilíbrios associados às constantes globais de formação

De acordo com a técnica de cálculo utilizada no estudo deste sistema, referida em 4.2.1.6, a $\beta_{1\ 1\ 0}$ poderão corresponder, alternativamente, os equilíbrios (7) e (8).

(7) $Ag + L \rightleftarrows AgL$ $\qquad \beta_{1\ 1\ 0}$

(8) $Ag + L + H_2O \rightleftarrows Ag(OH)LH$ $\qquad \beta_{1\ 1\ 0}$

Analogamente, a $\beta_{1\ 2\ 1}$ poderão corresponder os equilíbrios (9) e (10).

(9) $Ag + 2L + H \rightleftarrows AgL_2H$ $\qquad \beta_{1\ 2\ 1}$

(10) $Ag + 2L + H + H_2O \rightleftarrows Ag(OH)L_2H_2$ $\qquad \beta_{1\ 2\ 1}$

Discussão dos resultados

O significado a atribuir a $\beta_{1\ 1\ 0}$ e $\beta_{1\ 2\ 1}$ será diferente se se admitir que correspondem aos equilíbrios (7) e (9) ou se se admitir que correspondem aos equilíbrios (8) e (10). Por esta razão as duas hipóteses serão analisadas separadamente.

Hipótese A: Complexos de catião prata(I) com os ligandos mistos ião hidróxido e imidazola (LH). A partir de $\beta_{1\ 1\ 0} = 10^{9,684}$ (25°C), hipoteticamente atribuida ao equilíbrio (8), pode calcular-se, numa primeira fase, o valor da constante de formação do hidroxocomplexo misto Ag(OH)LH quando formado a partir do ligando na forma aniónica.

(11) $\quad Ag + OH + L + H \rightleftarrows Ag(OH)LH \qquad \beta_{(11)}$

$$\beta_{(11)} = \beta_{1\ 1\ 0}/K_{ag} = 10^{9,684} \cdot 10^{13,854} = 10^{23,538}$$

A constante global de formação do hidroxocomplexo ternário, formado a partir do ligando na forma neutra, corresponde ao equilíbrio:

(12) $\quad Ag + OH + LH \rightleftarrows Ag(OH)LH \qquad \beta^{Ag}_{Ag(OH)LH}$

e apresenta a 25°C o valor $10^{10,950}$

$$\beta^{Ag}_{Ag(OH)LH} = \beta_{(11)}/\beta_{0\ 1\ 1} = 10^{23,538} \cdot 10^{-12,588} = 10^{10,950}$$

Procedendo de modo análogo relativamente a $\beta_{1\ 2\ 1}$ (equilíbro (10)) calculou-se a constante de formação do hidroxocomplexo ternário $Ag(OH)Im_2$, sendo $10^{12,701}$ o respectivo valor a 25°C.

Na tabela 2.3.8 apresentam-se os valores de $\log \beta^{Ag}_{Ag(OH)Im}$ e de $\log \beta^{Ag}_{Ag(OH)Im_2}$ determinados a 10, 25 e 40°C, bem como os valores dos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0 associados a cada um destes equilíbrios.

Comparando o valor da constante de formação do complexo ternário $Ag(OH)Im$, $\log \beta^{Ag}_{Ag(OH)Im} = 10,950$, com os valores das constantes de formação dos complexos binários, $AgIm_2^+$ e $Ag(OH)_2^-$, verifica-se que o primeiro é muito superior aos dois últimos, $\log \beta^{Ag}_{AgIm_2} = 6,967$ e $\log \beta^{Ag}_{Ag(OH)_2} = 3,60$[11].

Este valor de $\beta^{Ag}_{Ag(OH)Im}$ afigura-se demasiado elevado, comparativamente com o valor de $\beta^{Ag}_{AgIm_2}$, dado que um factor considerado essencial[12] na formação de complexos mistos, nomeadamente a formação de ligações π por retrodoação de densidade electrónica do catião metálico para o ligando[13,14], não é suposto que contribua, neste caso, para a estabilidade deste complexo em extensão apreciável, devido à grande diferença de energia entre as O.M. π do anel heterocíclico e as O.A. 4d do catião prata(I). Contudo, Granberg e Sjöberg[1] determinaram a constante de formação de uma espécie com a mesma estequeometria, que admitiram tratar-se de $Ag(OH)Im$, cuja formação se deveria à desprotonação do aquocomplexo $AgIm^+$, $pK_a(AgIm^+) = 8,11$ (25°C, I = 3,0M, $NaClO_4$)[1]. Neste trabalho (25°C, I = 0,1M) obteve-se $pK_a(AgIm^+) = 5,965$ (ver cálculos adiante, em hipótese B) o que significa que a espécie $AgIm^+$ é um

Tabela 2.3.8

Valores (logarítmos) das constantes de formação dos complexos $Ag(OH)Im$ e $Ag(OH)Im_2$ a diferentes temperaturas e respectivos valores (médios), a 25°C, de ΔH^0 e ΔS^0. R é o coeficiente de correlação de ajuste[9].

$t/^oC$	$\log \beta^{Ag}_{Ag(OH)LH}$	$\log \beta^{Ag}_{Ag(OH)(LH)_2}$
10	11,603	13,304
25	10,950	12,716
40	10,563	12,207
$-\Delta H^0$ $KJmol^{-1}$	59	62
ΔS^0 $Jmol^{-1}K^{-1}$	13	35
R	0,9931	0,9999

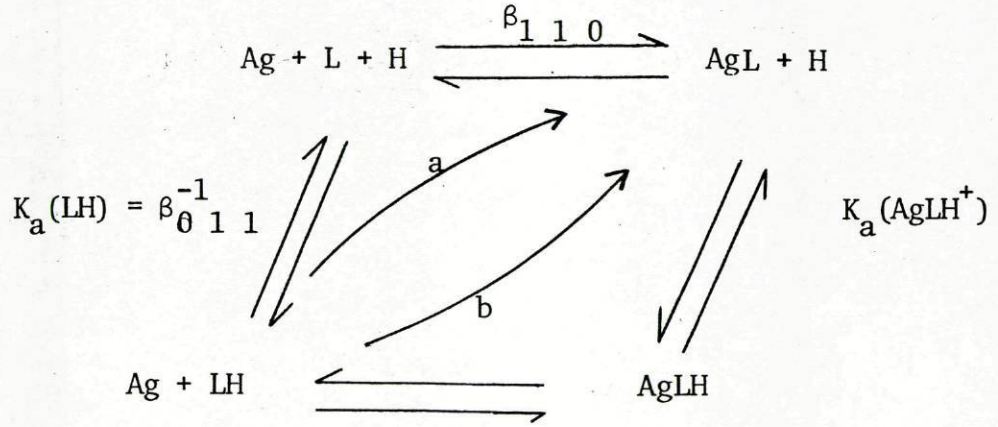
ácido muito mais forte que o aquocomplexo de catião prata(I): $pK_a(Ag^+_{aq}) \leqslant$ $\leqslant 11,1$[15].

Para $\beta_{1\,2\,1}$ não existem resultados publicados, pelo que o problema da interpretação dos resultados nunca foi abordado.

De notar que de acordo com o equilíbrio (10), $\beta_{1\,2\,1}$ corresponderá à formação de um complexo onde o catião prata(I) apresenta o número de coordenação três. Na generalidade os complexos de catião prata(I) com números de coordenação superiores a dois são muito pouco estáveis[15], o que não parece suceder neste caso.

Hipótese B: Formação de complexos binários contendo ligando heterocíclico na forma desprotonada (L). No equilíbrio (7) o ligando intervem, como reagente, na forma aniónica, por razões estritamente relacionadas com o processo de cálculo (ver 4.2.1.6)

No entanto, é possível relacionar o equilíbrio (7) com um certo número de equilíbrios, que se apresentam sob a forma de um cíclo e que permitem analisar, o comportamento do sistema, admitindo que a desprotonação tem lugar no ligando heterocíclico:



$$K_1 = \beta_{1\,1\,1}/\beta_{0\,1\,1}$$

Pode-se calcular a constante de formação do complexo AgL, a partir do ligando neutro, LH (percurso a)

(13) $\quad Ag + LH \rightleftarrows AgL + H \qquad \beta_{(13)}$

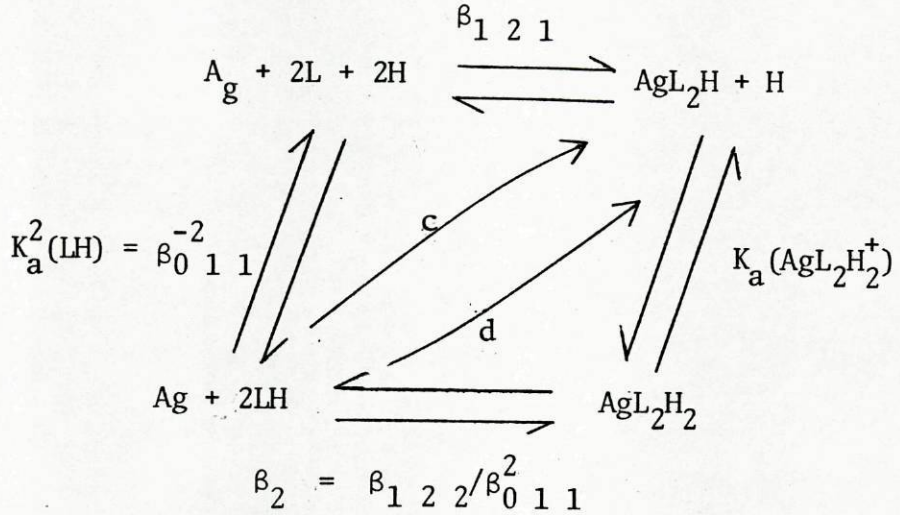
$$\beta_{(13)} = \beta_{1\,1\,0} \cdot \beta^{-1}_{0\,1\,1} = 10^{9,684} \cdot 10^{-12,588} = 10^{-2,904}$$

bem como a constante de acidez do complexo AgLH (percurso b).

(14) $AgLH \rightleftarrows AgL + H$ $\qquad K_a(AgLH^+)$

$$K_a(AgLH^+) = \beta_{1\,1\,1}^{-1} \cdot \beta_{1\,1\,0} = 10^{-15,649} \cdot 10^{9,684} = 10^{-5,965}$$

Procedendo de modo semelhante relativamente a $\beta_{1\,2\,1}$ (equilíbrio (9)).



$$\beta_2 = \beta_{1\,2\,2}/\beta_{0\,1\,1}^2$$

pode-se calcular a constante de formação do complexo AgL_2H, a partir do ligando neutro, LH (percurso c).

(15) $Ag + 2LH \rightleftarrows AgL_2H$ $\qquad \beta_{(15)}$

$$\beta_{(15)} = \beta_{1\,2\,1}/\beta_{0\,1\,1}^2 = 10^{24,038} \cdot 10^{-25,176} = 10^{-1,138}$$

bem como a constante de acidez do complexo AgL_2H_2 (percurso d).

(16) $AgL_2H_2 \rightleftarrows AgL_2H + H$ $\qquad K_a(AgL_2H_2^+)$

$$K_a(AgL_2H_2^+) = \beta_{1\,2\,1}/\beta_{1\,2\,2} = 10^{24,038} \cdot 10^{-32,144} = 10^{-8,106}$$

Na tabela 2.3.9 apresentam-se os valores de $K_a(AgLH^+)$ e de $K_a(AgL_2H_2^+)$, determinados a 10, 25 e 40°C, e dos respectivos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0.

Tabela 2.3.9

Valores das constantes de desprotonação (pK_{a_1}) dos complexos $AgIm^+$ e $AgIm_2^+$ a diferentes temperaturas e respectivos valores (médios), a 25°C, de ΔH^0 e ΔS^0. R é o coeficiente de correlação de ajuste[9].

t/°C	$pK_a(AgLH^+)$	$pK_a(AgL_2H_2^+)$
10	5,986	8,567
25	5,965	8,106
40	5,812	7,648
$-\Delta H^0$ $KJmol^{-1}$	10	52
ΔS^0 $Jmol^{-1}K^{-1}$	80	-19
R	0,9043	0,9996

Verifica-se que os complexos de catião prata(I) são acidos bastante mais fortes que o ligando livre (pK_a(LH)=12,59, a 25°C),concretamente, a coordenação de catião prata(I) provoca um abaixamento de pK_a de 6,62 unidades, no complexo 1:1, e de 4,48 unidades no complexo 1:2 (valores a 25°C).

Esta hipótese B encontra um certo suporte nos resultados de Bauman e Wang[3] que detectaram, no decurso de titulações (com base) de soluções ácidas equimolares em catião prata(I) e imidazola, a formação de uma fase sólida identificada (por espectroscopia I.V.) como imidazolato de prata(I), $AgImH_{-1}$. Os autores referem que a precipitação se iniciava a cerca de pH 6,5, mas não foram calculadas constantes de formação em solução de espécies desprotonadas.

No entanto, em estudos sumários efectuados sobre os equilíbrios de complexação de catião prata(I) com 1-MIm e 1,2-DMIm (ver tabela 2.3.2) foram igualmente ajustadas constantes de formação de espécies monodesprotonadas, relativamente aos complexos 1:1 e 1:2 com ligando na forma neutra, sendo os respectivos valores de pK_a da mesma ordem de grandeza dos determinados para o sistema catião prata(I)-Im (ver tabela 2.4.21).Estes resultados sugerem que a desprotonação dos complexos de catião prata(I) com imidazola pode não ocorrer exclusivamente no azoto pirrólico,uma vez que nesses outros ligandos estudados o átomo de hidrogénio se encontra substituido.

* * *
*

Recorda-se que o método potenciométrico apenas permite determinar constantes macroscópicas. Podendo a desprotonação ser um fenómeno complexo e envolver diversas constantes microscópicas, este ponto não poderá ser esclarecido sem o recurso a outras técnicas experimentais, que permitam a identificação das microespécies existentes. No caso dos aquocomplexos $AgIm^+$ e $AgIm_2^+$ a desprotonação poderá ocorrer ou no ligando heterocíclico (Hipótese B), mais propriamente no grupo pirrólico (≥N(1)-H) ou até nos átomos de carbono[17-20], ou numa molécula de água da esfera de coordenação[1] (Hipótese A).

É, no entanto,de salientar que,como a tabela 2.3.1 evidencia, só em condições de meio restritas (ensaio A e análogo) foi possível obter resultados aceitáveis sem admitir a existência de espécies desprotonadas. Este facto é coerente com os diagramas de distribuição (figura 2.3.1):

os referidos diagramas mostram que para valores de pH próximos e superiores a 7, as fracções molares das espécies neutras $AgImH_{-1}$(AgL) e $AgIm_2H_{-1}$ (AgL_2H) são muito significativas,o que só não sucede em meio mais ácido.

Granberg e Sjöberg[1] chegaram a uma conclusão do mesmo tipo,no que diz respeito ao complexo 1:1. Concretamente, verificaram que a inclusão, no modelo de cálculo, da constante de formação da espécie neutra $AgImH_{-1}$(AgL) melhorou significativamente a qualidade estatística dos resultados (efectuados com o programa LETAGROP).

2.3.2.3 - Espécie de carga 2+ (protonada)

Equilíbrios associados e discussão dos resultados

A partir da constante global de formação $\beta_{1\ 2\ 3}$,correspondente ao equilíbrio:

(17) $\quad Ag + 2L + 3H \rightleftarrows AgL_2H_3 \qquad\qquad \beta_{1\ 2\ 3}$

pode-se calcular a constante global de formação do complexo $AgL_2H_3 \equiv AgIm_2H^{2+}$, formado a partir do ligando na forma neutra, $\beta^{Ag}_{AgL_2H_3}$:

(18) $\quad Ag + 2LH + H \rightleftarrows AgL_2H_3 \qquad\qquad \beta^{Ag}_{AgL_2H_3}$

$$\beta^{Ag}_{AgL_2H_3} = \beta_{1\ 2\ 3}/\beta^2_{0\ 1\ 1} = 10^{37,749} \cdot (10^{-12,588})^2 = 10^{12,573}$$

No entanto, a log $\beta_{1\ 2\ 3}$ está associado um desvio padrão relativamente grande (tabelas 2.3.3 e 2.3.4),superior ao desvio padrão das restantes constantes de estabilidade ajustadas. Este facto poderá significar que, no caso de espécie $AgIm_2H^{2+}$ existir,de facto,em solução,não contribui significativamente para a caracterização do sistema (ver 4.2.1.5). Na realidade, a tabela 2.3.10 evidencia, para um caso particular, que a exclusão de $\beta_{1\ 2\ 3}$ do modelo de cálculo não altera apreciavelmente os resultados. Os resultados finais, a 25°C (tabela 2.3.3),também são praticamente coincidentes quer o modelo de cálculo inclua ou não a constante de formação $\beta_{1\ 2\ 3}$.

Tabela 2.3.10

Comparação dos resultados obtidos a partir de uma única experiência, com diferentes modelos de cálculo (sistema Ag(I)-Im)[a-c]

$$\beta_{m\ n\ p} = \frac{|M_m L_n H_p|}{|M|^m |L|^n |H|^p}$$

Nº Pontos	pH	pAg	$\beta_{1\ 1\ 0}(\sigma)$	$\beta_{1\ 1\ 1}(\sigma)$	$\beta_{1\ 2\ 1}(\sigma)$	$\beta_{1\ 2\ 2}(\sigma)$	$\beta_{1\ 2\ 3}(\sigma)$	$R \cdot 10^4$	χ^2
33	7,13-6,98	5,15-4,70	9,56(12)	15,96(40)	23,562(40)	31,817(31)	37,66(34)	4,7	11,62
21	7,08-6,98	5,10-4,70	9,641(14)	d	23,446(58)	31,813(13)	37,841(40)	3,9	6,46
"	"	"	9,351(20)	16,234(34)	23,563(45)	31,873(54)	r[e]	3,4	11,54
"	"	"	9,498(12)	15,721(88)	d	31,904(74)	d	6,2	11,54

a - Logaritmos das constantes (desvios padrão entre parêntisis)

b - Medição de pAg + pH, a 25°C e $I = 0,1\underline{M}$ (KNO_3)

$C_{Ag} = 1,0 \cdot 10^{-2}\underline{M}$; $C_{LH} = (4,5\text{-}3,6) \cdot 10^{-2}\underline{M}$ Titulante: Ag^+

c - Parâmetros fixados: $K_{ag} = 1,398 \cdot 10^{-14}$; $\log \beta_{0\ 1\ 1} = 12,588$; $\log \beta_{0\ 1\ 2} = 19,590$

d - Constante não incluída no modelo de cálculo

e - Constante rejeitada

De notar porém que a constante de formação $\beta_{1\,2\,3}$ foi rejeitada no estudo preliminar do sistema catião prata(I)-1-MIm (efectuado exclusivamente a pH ~ 7, ver tabela 2.3.2); foi determinada, porém, para o sistema catião prata(I)-1,2-DMIm, que é um ligando mais básico que o anterior (nos ensaios efectuados a pH < 7,6, ver tabela 2.3.2); e ocupa um papel significativo na descrição dos sistemas de catião prata(I) com CIm, CMIm e CEIm (em meio neutro e alcalino), especialmente para os ligandos mais básicos, como se discutirá em 2.4.3.3.

BIBLIOGRAFIA

1 - Granberg e Sjöberg, Acta Chem. Scand., A, 33, 531(1979).

2 - Gold e Gregor, J. Phys. Chem., 64, 1461(1960).

3 - Bauman e Wang, Inorg. Chem., 3, 368(1964).

4 - Nakatsuji, Nakajima e Hara, Bull. Chem. Soc. Jap., 42, 3598(1969).

5 - Berthron e Luca, Anal. Chim. Acta, 51, 239(1970).

6 - Blais e Berthron, J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 933(1979).

7 - Berthron e Luca, Chim. Anal., 53, 501(1971).

8 - Datta e Grzybowski, J. Chem. Soc.(A), 1059(1966).

9 - Texas Instruments "TI programmable 58/59, Personal Programming" pág. V-35.

10 - Smith, "Thermodynamic stabilities of the metal in complexes of some molecules associated with allergy", Ph.D. Thesis, Kansas State University, 1961.

11 - Antikainen e Dyrssen, Acta Chem. Scand., 14, 86(1960).

12 - Sigel, Angew. Chem. Internat. Edit., 14, 394(1975).

13 - Sigel, Fischer e Prijs, J. Amer. Chem. Soc., 99, 4489(1977).

14 - Sigel, Fischer, Inorg. Chem., 18, 425(1979).

15 - Biedermann e Hietanen, Acta Chem. Scand., 14, 711(1960).

16 - Cotton e Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th edition, John Wiley & Sons, New York, 1980, pág. 966.

17 - Olofson, Thompson e Michelman, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1865(1964).

18 - Haake, Bausher e Miller, J. Amer. Chem. Soc., 91, 1113(1969).

19 - Harris e Randall, Chem. Ind., (London), 1728(1965).

20 - Vaughan, Mughrabi e Chung Wu, J. Org. Chem., 35, 1141(1970).

2.4 - COMPLEXOS DE CATIÃO PRATA (I) COM 1-(2-CARBAMOILETIL)-2-ALQUILIMIDAZOLAS

No estudo potenciométrico dos complexos de catião prata(I), realizado em condições de meio idênticas, os ligandos 1-(2-carbamoiletil)imidazola, CIm, 1-(2-carbamoiletil)-2-metilimidazola, CMIm; e 1-(2-carbamoiletil)-2-etilimidazola, CEIm, apresentaram comportamento semelhante: foram ajustadas constantes de formação referentes a complexos com iguais proporções estequeométricas em todos os sistemas. Em virtude deste facto, optou-se por descrever e analisar os três sistemas conjuntamente.

O estudo dos equilíbrios de complexação, primeiramente efectuado a 25°C, foi repetido a 10 e 40°C por razões idênticas às referidas em 2.2, a propósito dos equilíbrios de protólise, o que permitiu o cálculo dos valores dos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0.

2.4.1 - Condições experimentais

As constantes de formação dos complexos foram determinadas por um processo idêntico ao descrito em 2.3.1.

2.4.1.1 - Recolha de dados experimentais

Tal como no caso da Im e pela mesma razão (ver. 3.2.1.1) fizeram-se, em todos os sistemas, determinações em diferentes condições experimentais.

Na tabela 2.4.1, são indicadas, a título exemplificativo, as condições experimentais em que foram realizados todos os ensaios relativos ao estudo do sistema catião prata(I)-CEIm. Para os ligandos CIm e CMIm, as condições experimentais foram semelhantes.

2.4.1.2 - Modelos de cálculo analisados

De entre os modelos de cálculo que foram analisados para o caso das 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas estudadas destacam-se três, pelo significado químico que é possível atribuir-lhe (ver discussão em 2.4.2); trata-se concretamente dos modelos I, II e III referidos em 2.3.1.2, por terem sido usados também para o caso da imidazola.

Nas tabelas 2.4.2 e 2.4.3 são apresentados resultados típicos obtidos, a 25°C, com os diversos modelos referidos, para os sistemas em que intervêm os ligandos CIm e CEIm, respectivamente. O sistema catião prata (I)-CMIm apresentou um comportamento inteiramente análogo. A 10 e 40°C os resultados foram coincidentes, para qualquer dos sistemas estudados, com os obtidos a 25°C, no que respeita as espécies identificadas.

Foram também tentados, em todos os sistemas, mas sem êxito, modelos de cálculo que incluiam outras espécies, tais como: Ag_2L, AgL_2, Ag_2L_2, Ag_3L_2, $AgLH_2$, AgL_2H_4, AgL_3H_3 e AgL_4H_4.

Tabela 2.4.1

Resultados típicos, a 25°C, para complexos de Ag(I) com CEIm

$mM + nL + pH \rightleftarrows M_mL_nH_p$

r - constante de formação rejeitada

PARÂMETROS FIXADOS: $pK_{ag}=13,85$; $\log \beta_{0\,1\,1}=12,211$; $\log \beta_{0\,1\,2}=19,728$

ENSAIO A

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (4,00-3,200)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH}= (7,069-5,655)\cdot 10^{-3}$ M	pH=6,90-6,63	15
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 1,8$	pAg=2,86-2,81	
Titulante	$C_H = 5,000\cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	m	n	p	log β(σ)	$R\cdot 10^4$	χ^2
pH+pAg	1	1	0	r	4,0	7,44
	1	1	1	15,015(17)		
	1	2	1	22,744(92)		
	1	2	2	31,3098(49)		
	1	2	3	37,337(32)		
pAg	1	1	1	15,1076(44)	2,7	4,60
	1	2	2	29,50(20)		

Tabela 2.4.1 (continuação)

Medição de	m	n	p	log β(σ)	$R \cdot 10^4$	χ^2
pH	1	1	1	15,264(49)	0,96	11,36
	1	2	1	21,99(52)		
	1	2	2	31,2078(65)		
pH	1	1	1	15,221(11)	0,99	3,89
	1	2	2	31,21322(40)		
	1	2	3	r		

Tabela 2.4.1 (continuação)

ENSAIO B

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (2,000-3,600)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (3,319-2,655)\cdot 10^{-3}$ M	pH=7,00-6,81	14
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 2,4$	pAg=3,11-2,70	
Titulante	$C_M = 1,000\cdot 10^{-2}$ M		

Medição de	m	n	p	log β(σ)	$R\cdot 10^4$	χ^2
pH+pAg	1	1	0	r	22	6,00
	1	1	1	15,1685(77)		
	1	2	1	r		
	1	2	2	30,8813(71)		
	1	2	3	r		
pH+pAg*	1	1		2,9525(20)	34	19,33
	1	2		6,4648(50)		
pAg	1	1	1	15,1466(25)	4,3	5,24
	1	2	2	30,724(24)		
pH	1	1	1	15,2066(79)	1,6	5,24
	1	2	2	30,8884(14)		

* Neste ajuste ignorou-se a segunda protólise de LH_2^+

$(K_{a_2}(LH_2^+) = 0)$; $pK_{a_1}(LH_2^+) = 7,517$

$mM + nLH \rightleftarrows M_nL_nH_n$

Tabela 2.4.1 (continuação)

ENSAIO C

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (1,000-0,800)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (2,990-2,392)\cdot 10^{-3}$ M	pH=8,97-6,76	26
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 3,0$	pAg=4,26-3,73	
Titulante	$C_H = 3,000\cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	m	n	p	log β(σ)	$R\cdot 10^4$	χ^2
pH+pAg	1	1	0	r	49	4,87
	1	1	1	15,586(29)		
	1	2	1	r		
	1	2	2	31,405(18)		
	1	2	3	r		
pAg	1	1	1	15,6147(16)	1,5	7,03
	1	2	2	31,3959(16)		
pH	1	1	1	r	22	33,18
	1	2	2	31,197(15)		

Tabela 2.4.1 (continuação)

ENSAIO D

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (6,000-6,800)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (2,364-1,891)\cdot 10^{-2}$ M	pH=7,42-7,03	22
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 3,9$	pAg=4,27-3,38	
Titulante	$C_M = 1,000\cdot 10^{-2}$ M		

Medição de	m	n	p	log β(σ)	$R\cdot 10^4$	χ^2
pH+pAg	1	1	0	8,2169(83)	5,0	11,29
	1	1	1	15,176(13)		
	1	2	1	22,338(22)		
	1	2	2	30,9151(37)		
	1	2	3	r		
pH+pAg	1	1	1	r	61	14,33
	1	2	2	30,1691(61)		
pH+pAg*	1	1		r	97	16,62
	1	2		6,7552(58)		
pAg	1	1	1	15,1209(32)	0,96	2,61
	1	2	2	30,9563(32)		
pH	1	1	1	r	35	6,48
	1	2	2	31,29(12)		

Tabela 2.4.1 (continuação)

Medição de	m	n	p	log β(σ)	R·10⁴	χ²
pH	1	1	0	8,0921(99)	6,1	4,06
	1	2	2	30,591(24)		

* Neste ajuste ignorou-se a segunda protólise de LH_2^+

$(K_{a_2}(LH_2^+) = 0)$; $pK_{a_1}(LH_2^+) = 7,517$

$$mM + nLH \rightleftarrows M_nL_nH_n$$

Tabela 2.4.1 (continuação)

ENSAIO E

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS	CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
$C_M = (6,000-6,800)\cdot 10^{-3}$ M		
$C_{LH} = (2,388-1,910)\cdot 10^{-2}$ M	pH=7,47-7,08	21
$C_{LH_0}/C_{M_0} = 4,0$	pAg=4,36-3,44	
Titulante $C_M = 1,000\cdot 10^{-2}$ M		

Medição de	m	n	p	log β(σ)	$R\cdot 10^4$	χ^2
pH+pAg	1	1	0	8,4358(67)	5,7	8,75
	1	2	0	r		
	1	2	1	r		
	1	2	2	30,8475(57)		
	1	2	3	37,097(11)		
pH+pAg	1	1	1	r	56	19,77
	1	2	2	30,1365(60)		
pAg	1	1	0	9,3133(25)	2,0	4,94
	1	1	1	15,0936(79)		
	1	2	2	r		
pAg	1	1	1	15,1495(74)	2,2	6,46
	1	2	1	r		
	1	2	2	30,9680(24)		

Tabela 2.4.1 (continuação)

Medição de	m	n	p	log β(σ)	$R \cdot 10^4$	χ^2
pH	1	1	1	r	23	2,90
	1	2	2	31,133(63)		
pH	1	1	1	14,83(10)	1,1	7,22
	1	2	1	22,387(38)		
	1	2	2	31,007(26)		

Tabela 2.4.1 (continuação)

ENSAIO F

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (6,000-5,800)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (2,962-2,370)\cdot 10^{-2}$ M	pH=8,24-8,16	20
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 4,9$	pAg=5,23-4,91	
Titulante	$C_M = 5,000\cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	m	n	p	log β(σ)	$R\cdot 10^4$	χ^2
pH+pAg	1	1	0	r	11	16,96
	1	1	1	r		
	1	2	1	21,9734(64)		
	1	2	2	31,0410(21)		
	1	2	3	r		
pH+pAg	1	1	1	15,816(18)	2,7	3,77
	1	2	1	21,9911(16)		
	1	2	2	30,9738(31)		
pAg	1	1	1	15,267(26)	0,77	5,60
	1	2	2	31,0316(11)		
pAg	1	1	1	15,64(15)	0,71	4,53
	1	2	1	21,76(32)		
	1	2	2	31,000(20)		

Tabela 2.4.1 (continuação)

Medição de	m	n	p	log β(σ)	$R \cdot 10^4$	χ^2
pH	1	1	1	16,54(11)	0,73	6,13
	1	2	1	23,120(94)		
	1	2	2	32,158(94)		
pH	1	1	1	$\mathcal{R}$	100	68,00
	1	2	2	34,6(19)		

Tabela 2.4.1 (continuação)

ENSAIO G

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (5,000-4,000)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = 0,000-1,790 \cdot 10^{-3}$ M	pH=6,35-6,49	18
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 0,0$	pAg=2,49-3,28	
Titulante	$C_{LH} = 8,952\cdot 10^{-2}$ M		

Medição de	m	n	p	log β(σ)	$R\cdot 10^4$	χ^2
pH+pAg	1	1	1	15,2894(95)	12	9,11
	1	2	1	24,186(31)		
	1	2	2	30,907(32)		
	1	2	3	36,613(73)		
pAg	não se obteve convergência com nenhum dos modelos					
pH	1	1	1	15,112(13)	1,5	7,04
	1	2	1	23,895(13)		
	1	2	2	31,0561(59)		

Tabela 2.4.2

Resultados de ajustes com diversos modelos, para o sistema Ag(I)-CIm (resultados típicos)[a-d]

Modelo	Ensaio	C_{LH_0}/C_{M_0}	pH	pAg	β_1	β_2			$R \cdot 10^3$	χ^2
A	(i)	2,2	7,92-7,20	3,60-3,48	3,1392(72)	6,5837			8,4	3,67
	(ii)	3,8	6,92-6,74	4,85-4,29	r[e]	6,750			150	71,94
		$\beta_{1\,1\,0}$	$\beta_{1\,1\,1}$	β_1	$\beta_{1\,2\,1}$	$\beta_{1\,2\,2}$	β_2	$\beta_{1\,2\,3}$	$R \cdot 10^3$	χ^2
B	(i)	∂	14,7980(98)	3,141	∂	29,896(11)	6,582	∂	5,8	6,33
	(ii)	∂	r	∂	∂	30,0468(82)	6,733	∂	72	61,52
C	(i)	r	14,7980(98)	3,141	r	29,896(11)	6,582	r	5,8	6,33
	(ii)	8,32(13)	14,60(33)	∂	21,831(33)	29,860(16)	6,546	35,26(26)	3,8	4,30
	(ii)	8,464(11)	∂	∂	21,791(17)	29,8393(55)	6,525	35,501(25)	3,9	3,85

a - Logaritmos das constantes (desvios padrões entre parêntisis)

b - $\beta_n = |AgL_nH_n|/|Ag||LH|^n$ $\beta_{m\,n\,p} = |Ag_mL_nH_p|/|Ag|^m|L|^n|H|^p$; nos modelos B e C β_n foi calculada a partir de $\beta_{m\,n\,p}$

c - Medições de pAg + pH, a 25°C e $I = 0,1\underline{M}$ (KNO_3)

Ensaio (i) $C_{Ag} = (1,0-0,80) \cdot 10^{-2}\underline{M}$ $C_{LH} = (2,2-1,7) \cdot 10^{-2}\underline{M}$ Titulante: H Pontos: 16

(ii) $1,0 \cdot 10^{-2}\underline{M}$ $(3,8-3,0) \cdot 10^{-2}\underline{M}$ Ag^+ 22

d - Parâmetros fixados: LH_2^+ $pK_{a_1} = 6,604$, $pK_{a_2} = 11,657$; $K_{ag} = 1,398 \cdot 10^{-14}$; $K_{ag}/K_{AgOH} = 9,5 \cdot 10^{-13}$

e - Constante rejeitada

∂ - Constante não incluída no modelo de cálculo

Tabela 2.4.3

Resultados de ajustes com diversos modelos, para o sistema Ag(I)-CEIm (resultados típicos)[a-d]

Modelo	Ensaio	C_{LH_0}/C_{M_0}	pH	pAg	β_1	β_2			$R \cdot 10^4$	χ^2
A	(i)	2,3	7,00-6,81	3,11-2,70	2,9525(70)	6,4648(50)			34	19,33
	(ii)	3,9	7,42-7,03	4,27-3,38	r[e]	6,7552(58)			97	16,62
		$\beta_{1\,1\,0}$	$\beta_{1\,1\,1}$	β_1	$\beta_{1\,2\,1}$	$\beta_{1\,2\,2}$	β_2	$\beta_{1\,2\,3}$	$R \cdot 10^4$	χ^2
B	(i)	f	15,1685(77)	2,9572	f	30,8813(71)	6,4587	f	22	6,00
	(ii)	f	r	f	f	30,1691(61)	5,7465	f	61	14,33
C	(i)	r	15,1685(77)	2,9572	r	30,8813(71)	6,4587	r	22	6,00
	(ii)	8,2169(83)	15,176(13)	2,9647	22,338(22)	30,9151(37)	6,4925	r	5,0	11,29

a- Logaritmos das constantes (desvios padrões entre parêntisis)

b- $\beta_n = |AgL_nH_n|/|Ag||LH|^n$ $\beta_{m\,n\,p} = |Ag_mL_nH_p|/|A_g|^m|L|^n|H|^p$; nos modelos B e C β_n foi calculada a partir de $\beta_{m\,n\,p}$

c- Medição de pAg + pH, a 25°C e I = 0,1M (KNO_3)

Ensaio (i) $C_{Ag} = (2,0\text{-}3,6)\cdot 10^{-3}$M $C_{LH} = (4,7\text{-}3,8)\cdot 10^{-3}$ Titulante: Ag^+ Nº de pontos: 14

(ii) $= (6,0\text{-}6,8)\cdot 10^{-3}$M $(2,4\text{-}1,9)\cdot 10^{-2}$ Ag^+ 21

d- Parâmetros fixados: LH_2^+ $pK_{a_1} = 7,517$; $pK_{a_2} = 12,211$; $K_{ag} = 1,398\cdot 10^{14}$

e- Constante rejeitada

f- Constante não incluída no modelo de cálculo

2.4.2 - Resultados e sua discussão

No cálculo e na apresentação dos resultados obtidos para as constantes de equilíbrio e parâmetros termodinâmicos associados à formação dos complexos de catião prata(I) com vários ligandos estudados, seguiram-se processos idênticos aos referidos em 2.3.2 para os complexos de imidazola.

Nas tabelas 2.4.4 (CIm), 2.4.5 (CMIm) e 2.4.6 (CEIm), apresentam-se os valores das constantes globais de formação determinadas a 10, 25 e 40°C, com base em dados de pAg e pH.

Nas tabelas 2.4.7 (CIm), 2.4.8 (CMIm e 2.4.9 (CEIm) apresentam-se os valores das constantes globais de formação determinadas a 25°C, com base em dados de pAg, de pH e de pAg e pH.

A partir dos resultados finais, obtidos a 25°C (tabelas 2.4.4--2.4.6) elaboraram-se, segundo o processo descrito no apêndice 4, diagramas de distribuição a pH constante e a pLH constante. Nas figuras 2.4.1 (CIm) e 2.4.2 (CMIm) (para CEIm os diagramas são semelhantes) são apresentados os referidos diagramas.

A composição das soluções utilizadas nos ensaios em que foi obtida cada uma das constantes globais de formação, $\beta_{m\ n\ p}$, pode ler-se na tabela 2.4.1, para o ligando CEIm. Nos restantes ligandos as composições foram semelhantes.

Dada a analogia de comportamento dos ligandos CIm, CMIm e CEIm, no que respeita a sua complexação com o catião prata(I), proceder-se-á à análise conjunta dos resultados obtidos nos três sistemas, paralelamente ao estudo de cada sistema.

A orientação dada à discussão dos resultados será semelhante à que se seguiu no capítulo anterior para o sistema catião prata(I)-Im, pelas razões então referidas.

2.4.2.1 - Espécies de carga 1+

Os equilíbrios associados às constantes $\beta_{1\ 1\ 1}$ e $\beta_{1\ 2\ 2}$ são estequiometricamente análogos aos apresentados para o sistema catião prata(I)--Im (ver 2.3.2.1, equilíbrios (1)-(6)).

Os valores das constantes de formação K_1, K_2 e β_2, determinados a 10, 25 e 40°C são apresentados conjuntamente com os respectivos valores de ΔH^0 e ΔS^0, nas tabelas 2.4.10 (CIm), 2.4.11 (CMIm) e 2.4.12 (CEIm).

Tabela 2.4.4

Valores (logaritmos) de constantes de formação, obtidos a 10, 25 e 40°C, I = 0,1M (KNO_3), com base na medição de pAg + pH, correspondentes aos equilíbrios $\beta_{m\,n\,p} = \dfrac{|Ag_mL_nH_p|}{|Ag|^m|L|^n|H|^p}$

sendo LH = CIm

Parâmetros fixos: $pK_{ag} = \begin{cases} 14,35\ (10^\circ C) \\ 13,85\ (25^\circ C) \\ 13,38\ (40^\circ C) \end{cases}$; Protólises de LH_2^+: $pK_{a_1} = \begin{cases} 6,921 \\ 6,604 \\ 6,366 \end{cases}$; $pK_{a_2} = \begin{cases} 12,340\ (10^\circ C) \\ 11,657\ (25^\circ C) \\ 11,364\ (40^\circ C) \end{cases}$

$t/^\circ C$	$\beta_{1\,1\,0}(\sigma)$	$\beta_{1\,1\,1}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,1}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,2}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,3}(\sigma)$
10	9,005(54)	15,6983(33)	23,769(17)	31,8388(35)	37,19(11)
25	8,4888(68)	14,7123(21)	21,781(11)	29,9143(18)	35,510(15)
40	7,9275(67)	14,1924(32)	20,468(27)	28,7920(12)	34,361(16)

Tabela 2.4.5

Valores (logaritmos) de constantes de formação, obtidos a 10, 25 e 40°C, I = 0,1M (KNO_3), com base na medição de pAg + pH, correspondentes aos equilíbrios

$$\beta_{m\,n\,p} = \frac{|Ag_mL_nH_p|}{|Ag|^m|L|^n|H|^p}$$

sendo LH = CMIm

Parâmetros fixos: $pK_{ag} = \begin{cases} 14,35\ (10^\circ C) \\ 13,85\ (25^\circ C) \\ 13,38\ (40^\circ C) \end{cases}$; Protólise de LH_2^+: $pK_{a_1} = \begin{cases} 7,914 \\ 7,560 \\ 7,289 \end{cases}$; $pK_{a_2} = \begin{cases} 12,651\ (10^\circ C) \\ 12,126\ (25^\circ C) \\ 11,888\ (40^\circ C) \end{cases}$

t/°C	$\beta_{1\,1\,0}(\sigma)$	$\beta_{1\,1\,1}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,1}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,2}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,3}(\sigma)$
10	8,681(11)	15,963(13)	23,162(33)	32,7818(18)	39,269(45)
25	8,4994(70)	15,2838(38)	22,4515(95)	31,2509(11)	37,1211(31)
40	----	14,916(12)	----	30,2786(17)	36,653(25)

Tabela 2.4.6

Valores (logaritmos) de constantes de formação, obtidos a 10, 25 e 40°C, $I = 0,1\underline{M}$ (KNO_3), com base na medição de pAg + pH, correspondentes aos equilibrios

$$\beta_{m\,n\,p} = \frac{|Ag_mL_nH_p|}{|Ag|^m|L|^n|H|^p}$$

sendo LH = CEIm

Parâmetros fixos: $pK_{ag} = \begin{cases} 14,35\ (10^\circ C) \\ 13,85\ (25^\circ C) \\ 13,38\ (40^\circ C) \end{cases}$; Protólise de LH_2^+: $pK_{a_1} = \begin{cases} 7,839 \\ 7,517 \\ 7,251 \end{cases}$; $pK_{a_2} = \begin{cases} 12,875\ (10^\circ C) \\ 12,211\ (25^\circ C) \\ 11,913\ (40^\circ C) \end{cases}$

$t/^\circ C$	$\beta_{1\,1\,0}(\sigma)$	$\beta_{1\,1\,1}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,1}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,2}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,3}(\sigma)$
10	8,66(11)	15,961(14)	23,595(41)	33,0827(39)	39,269(45)
25	8,3757(44)	15,2537(48)	22,0065(11)	31,0145(14)	37,281(15)
40	8,190(11)	14,9361(45)	21,359(34)	30,1413(29)	36,653(25)

Tabela 2.4.7

Valores (logaritmos) de constantes de formação, obtidos a 25°C e $I = 0,1\underline{M}$ (KNO_3), correspondentes a equilíbrios

do tipo: $$\beta_{m\ n\ p} = \frac{|Ag_m L_n H_p|}{|Ag|^m |L|^n |H|^p}$$

sendo LH = CIm

Parâmetros fixos:

$pK_{ag} = 13,85$; Protólises de LH_2^+: $pK_{a_1} = 6,604$; $pK_{a_2} = 11,657$

Medição de	$\beta_{1\ 1\ 0}(\sigma)$	$\beta_{1\ 1\ 1}(\sigma)$	$\beta_{1\ 2\ 1}(\sigma)$	$\beta_{1\ 2\ 2}(\sigma)$	$\beta_{1\ 2\ 3}(\sigma)$
pH + pAg	8,4888(68)	14,7123(21)	21,781(11)	29,9143(18)	35,510(15)
pH	----	14,475(12)	22,476(30)	29,9845(18)	35,534(46)
pAg	9,7550(10)	14,6720(84)	----	29,87199(93)	----

Tabela 2.4.8

Valores (logaritmos) de constantes de formação, obtidos a 25°C e I = 0,1M (KNO_3), correspondentes a equilibrios

do tipo $$\beta_{m\,n\,p} = \frac{|Ag_m L_n H_p|}{|Ag|^m |L|^n |H|^p}$$

sendo LH = CMIm

Parâmetros fixos:

pK_{ag} = 13,85 ; Protólises de LH_2^+: pK_{a_1} = 7,560 ; pK_{a_2} = 12,126

Medição de	$\beta_{1\,1\,0}(\sigma)$	$\beta_{1\,1\,1}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,1}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,2}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,3}(\sigma)$
pH + pAg	8,4994(70)	15,2838(38)	22,4515(95)	31,2509(11)	37,281(15)
pH	----	15,4182(74)	22,5084(74)	31,2465(14)	----
pAg	9,596094(50)	15,3008(17)	----	31,25083(68)	----

Tabela 2.4.9

Valores (logaritmos) de constantes de formação, obtidos a 25°C e I = 0,1M (KNO_3), correspondentes a equilibrios

do tipo: $$\beta_{m\ n\ p} = \frac{|Ag_m L_n H_p|}{|Ag|^m |L|^n |H|^p}$$

sendo LH = CEIm

Parâmetros fixos:

pK_{ag} = 13,85 ; Protólises de LH_2^+: pK_{a_1} = 7,517 ; pK_{a_2} = 12,211

Medição de	$\beta_{1\ 1\ 0}(\sigma)$	$\beta_{1\ 1\ 1}(\sigma)$	$\beta_{1\ 2\ 1}(\sigma)$	$\beta_{1\ 2\ 2}(\sigma)$	$\beta_{1\ 2\ 3}(\sigma)$
pH + pAg	8,3757(44)	15,2537(48)	22,0065(11)	31,0145(14)	37,1211(81)
pH	----	15,1858(67)	22,488(35)	31,18734(38)	----
pAg	9,3106(17)	15,3696(11)	21,98(19)	31,05784(58)	----

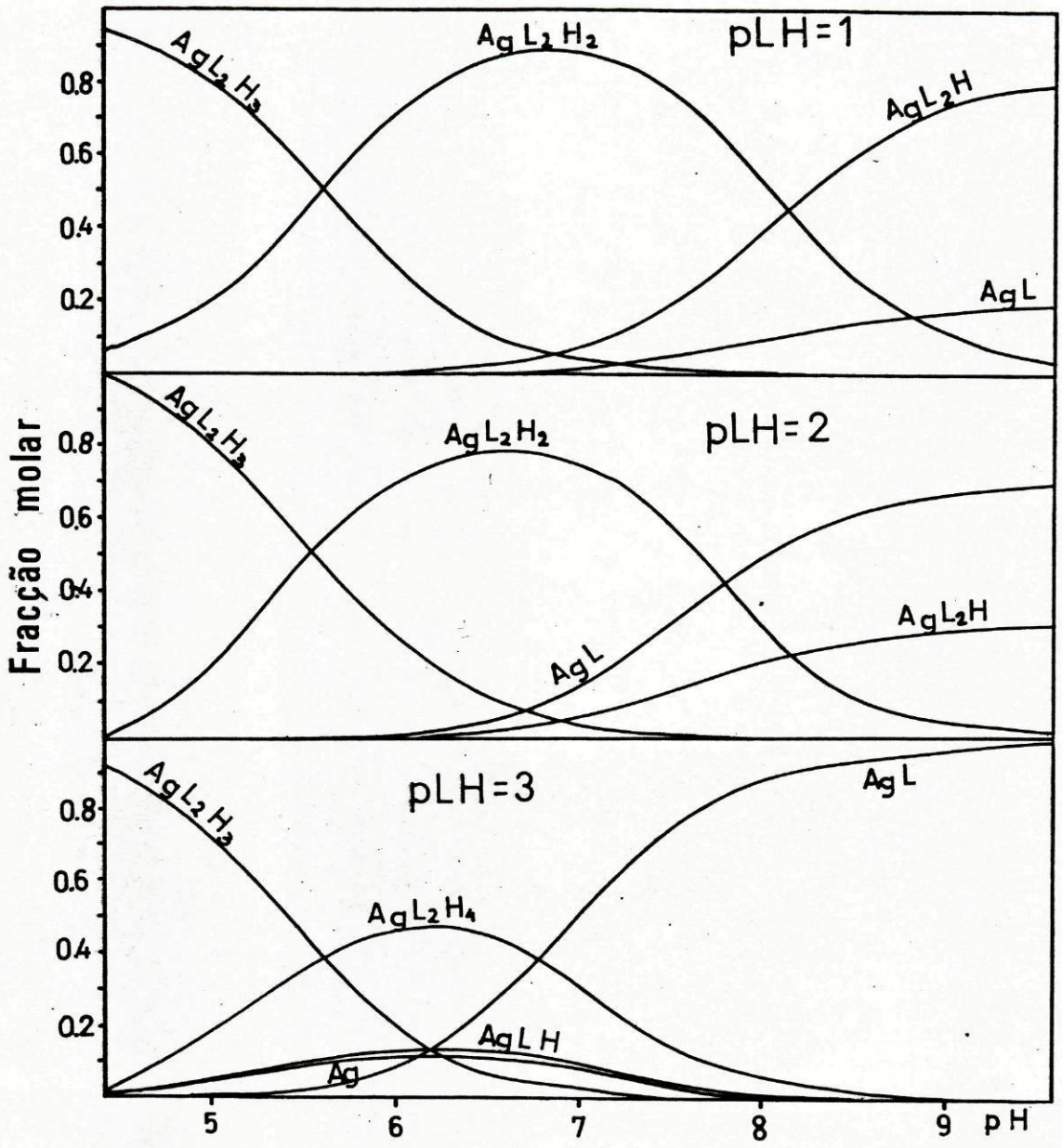


Figura 2.4.1.a - Diagramas de distribuição dos complexos de CIm a pLH constante.

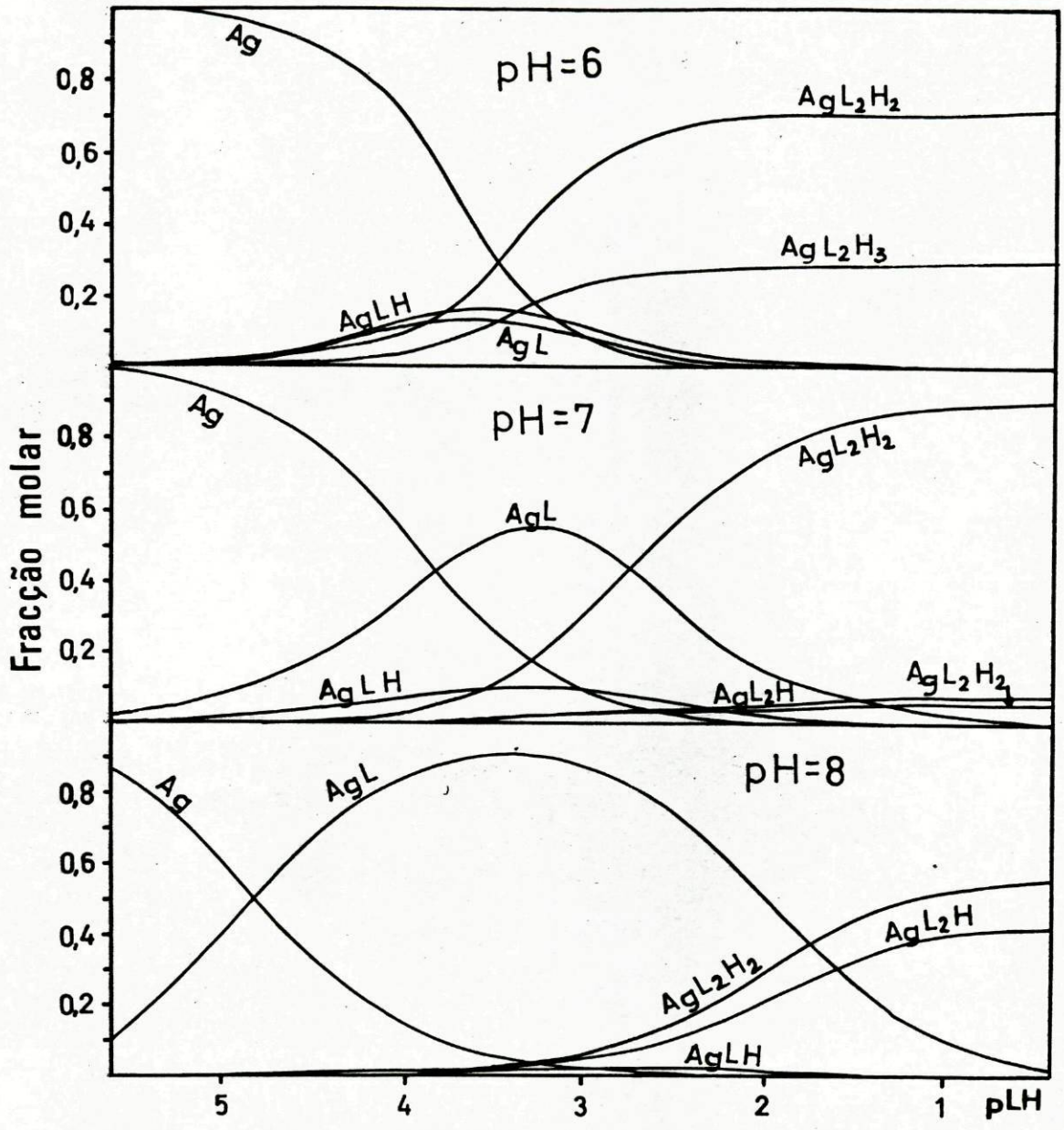


Figura 2.4.1.b - Diagramas de distribuição dos complexos de CIm a pH constante.

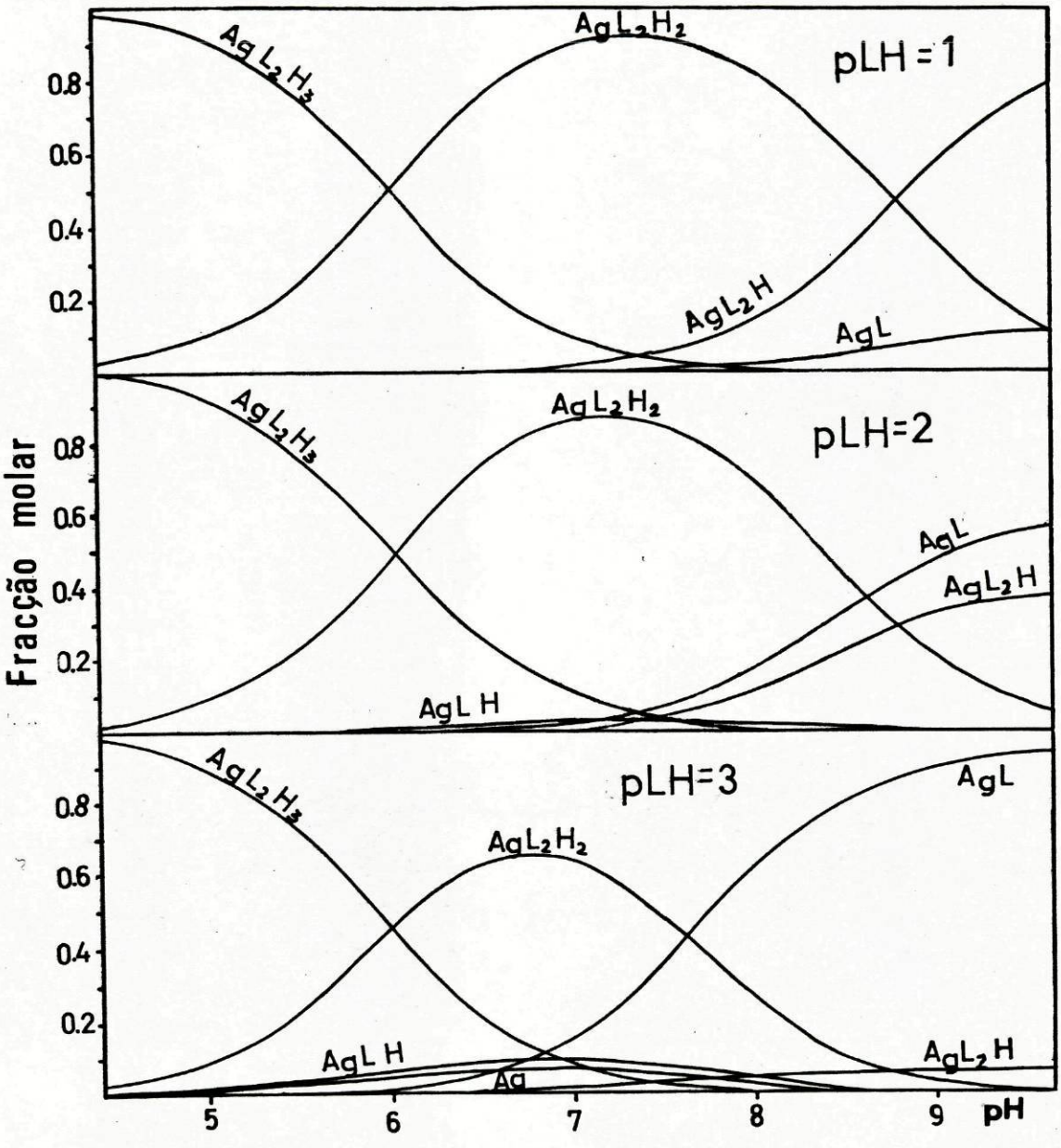


Figura 2.4.2.a - Diagramas de distribuição dos complexos de CMIm a pLH constante.

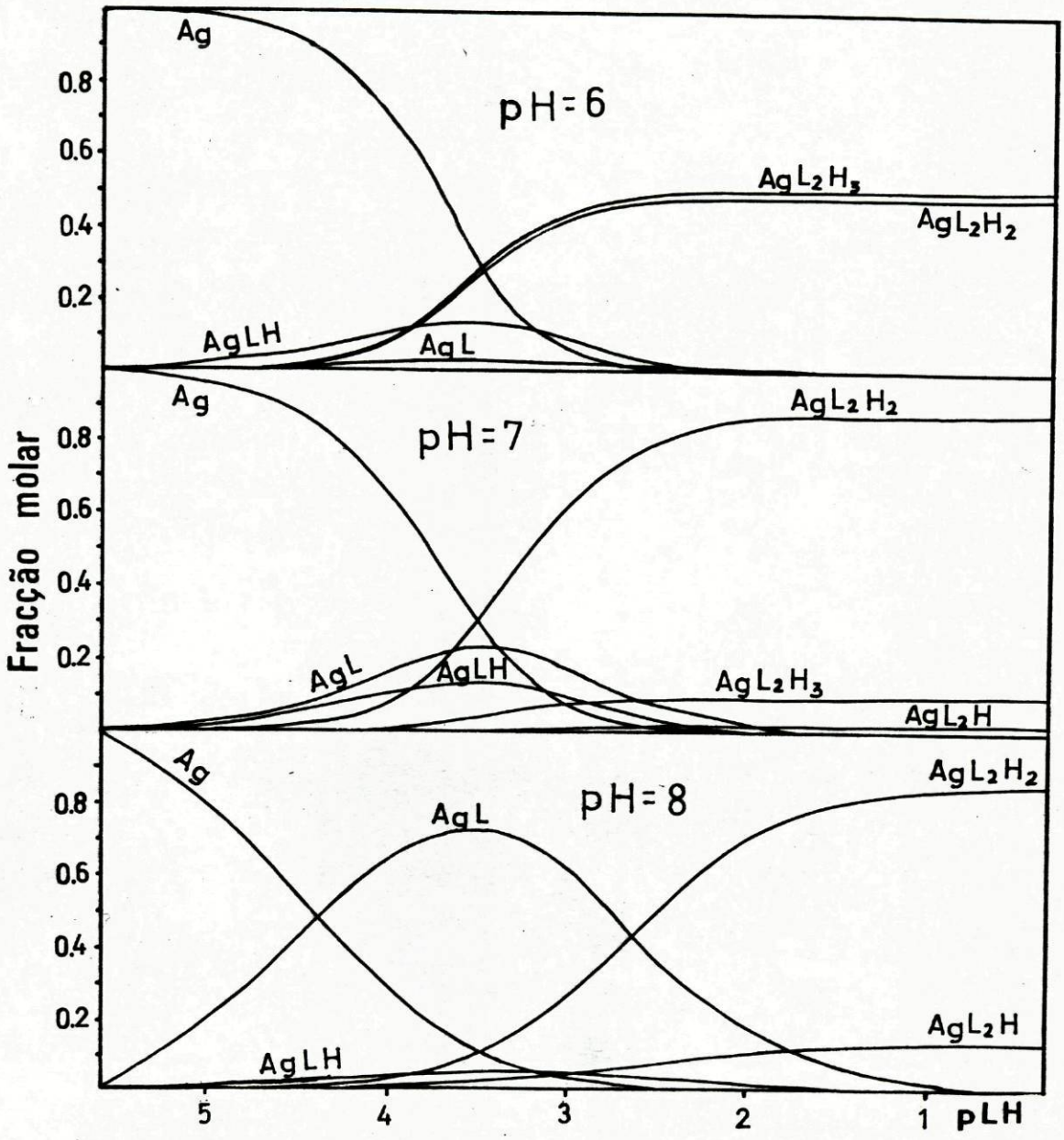


Figura 2.4.2.b - Diagramas de distribuição dos complexos de CMIm a pH constante.

Tabela 2.4.10

Valores (logaritmos) das constantes de formação dos complexos $AgClIm^{+}$ e $AgClIm_2^{+}$ a diferentes temperaturas e respectivos valores (médios), a 25°C, ΔH^0 e ΔS^0. R é o coeficiente de correlação de ajuste[1].

t/°C	K_1	K_2	β_2
10	3,358	3,799	7,159
25	3,055	3,545	6,600
40	2,828	3,236	6,064
$-\Delta H^0$ $KJmol^{-1}$	30	32	62
$-\Delta S^0$ $Jmol^{-1}K^{-1}$	42	40	82
R	0,9985	0,9963	0,9999

Tabela 2.4.11

Valores (logaritmos) das constantes de formação dos complexos $AgCMIm^{+}$ e $AgCMIm_2^{+}$ a diferentes temperaturas e respectivos valores (médios) a 25°C, de ΔH^0 e ΔS^0. R é o coeficiente de correlação de ajuste[1].

t/°C	K_1	K_2	β_2
10	3,313	4,169	7,482
25	3,156	3,841	6,998
40	3,028	3,475	6,503
$-\Delta H^0$ $KJmol^{-1}$	16	39	55
$-\Delta S^0$ $Jmol^{-1}K^{-1}$	-6	59	3
R	0,9997	0,9982	0,9993

Tabela 2.4.12

Valores (logaritmos) das constantes de formação dos complexos $AgCEIm^{+}$ e $AgCEIm_2^{+}$ a diferentes temperaturas e respectivos valores (médios), a 25°C, de ΔH^0 e ΔS^0. R é o coeficiente de correlação de ajuste[1].

t/°C	K_1	K_2	β_2
10	3,086	4,250	7,336
25	3,042	3,550	6,592
40	3,023	3,292	6,315
$-\Delta H^0$ $KJmol^{-1}$	4	55	58
$-\Delta S^0$ $Jmol^{-1}K^{-1}$	-46	113	67
R	0,9826	0,9733	0,9739

Discussão dos resultados

Na tabela 2.4.13 apresentam-se, com fins comparativos, os resultados, a 25°C, para os quatro ligandos estudados, Im, CIm, CMIm e CEIm.

Verifica-se que os valores de log K_1 são muito próximos em todos os sistemas; o mesmo não acontece relativamente a log K_2 consequentemente a log β_2. No entanto, uns e outros são da ordem de grandeza dos valores das respectivas constantes no sistema catião prata(I)-Im.

Os valores de ΔH^0 associados a log β_2 são muito próximos em todos os sistemas. No entanto, há diferenças notórias nos valores de ΔH^0 associadas a log K_1 e a log K_2.

Como se constata pela análise dos valores do coeficiente de correlação R, patentes nas tabelas 2.4.10-2.4.12, o ajuste da recta log K = $= f(\frac{1}{T})$ aos pontos experimentais não é muito perfeito. Para a existência de pequenos desvios, que são da mesma ordem de grandeza dos encontrados em trabalhos análogos[2], contribuem, provavelmente, factores de dois tipos: erros experimentais inerentes à determinação das constantes de estabilidade e variações de ΔH^0 da reacção, a pressão constante, no intervalo de temperatura considerado. Contudo, os dados de que se dispõe não permitem tirar conclusões a este respeito, conforme se discute no apêndice 4.

Tomando como termo de comparação os complexos de imidazola, as diferenças nos valores dos parâmentros ΔH^0 e ΔS^0 associada a log $K_{1\ 1}$ não ultrapassam 14 $KJmol^{-1}$ e 48 $Jmol^{-1}K^{-1}$ em nenhum dos sistemas; para log K_2 e log β_2 as amplitudes de variação são da mesma ordem de grandeza das observadas no caso de log K_1.

Os valores de log $\beta_{1\ 2\ 2}$ foram ajustados com grande precisão, independentemente do pH e da proporção entre ligando e catião prata(I) a que os ensaios foram efectuados, o que sugere que $\beta_{1\ 2\ 2}$ corresponde à formação de uma espécie bem definida e bastante estável. Nas espécies AgL_2H_2 o catião prata(I) encontra-se muito provavelmente coordenado pelos azotos piridínicos das duas moléculas de ligando, dada a semelhança de valores de log β_2 e de ΔH^0, em qualquer dos sistemas estudados, com os respectivos valores no sistema catião prata(I)-Im.

A precisão de log $\beta_{1\ 1\ 1}$, embora elevada para os ensaios efectuados nas mesmas condições experimentais, é inferior à de log $\beta_{1\ 2\ 2}$ quando as condições experimentais (C_{Ag}, C_{LH} e pH) são diferentes. Mas, em face da semelhança de valores de log K_1 e de ΔH^0 nos complexos de catião prata (I) com Im, CIm, CMIm e CEIm admite-se também, como quase certo, que em

Tabela 2.4.13

Constantes de formação parciais e globais de AgLH e AgL_2H_2, a 25°C, e respectivos parâmetros termodinâmicos.

LH	Im	CIm	CMIm	CEIm
log K_1	3,061	3,055	3,158	3,042
$-\Delta H^{o a}$	16	30	16	4
$-\Delta S^{o b}$	-6	42	-6	-46
log K_2	3,906	3,545	3,841	3,550
$-\Delta H^{o a}$	45	32	39	55
$-\Delta S^{o b}$	77	40	59	113
log β_2	6,967	6,600	6,998	6,592
$-\Delta H^{o a}$	61	62	55	58
$-\Delta S^{o b}$	71	82	3	67

Unidades: a - $KJmol\ell^{-1}$

b - $Jmol\ell^{-1}K^{-1}$

AgLH o átomo coordenador seja o azoto piridínico ($\geqslant$N(3)). A dispersão de valores de log K_1 quando esta constante é determinada em condições experimentais diferentes, poderá ser devida à baixa concentração de AgLH em solução relativamente à concentração total de catião prata(I) (sempre inferior a 10% para CIm, 15% para CMIm e 27% para CEIm) (ver diagramas de distribuição, figuras 2.4.1 e 2.4.2).

Comparando, por sua vez, os resultados obtidos nos diversos sistemas com valores publicados para derivados alquílicos da imidazola, substituidos na posição 2[3], (tabela 2.4.14), verifica-se o seguinte. A correlação de valores de K_1 entre CIm e CEIm é análoga à encontrada entre Im e 2-EIm; entre CIm e CMIm a diferença de valores de K_1 é mais elevada, mas no mesmo sentido, do que a encontrada entre Im e 2-MIm. Quanto a K_2 e, consequentemente, a β_2, o comportamento é um pouco diferente: enquanto para imidazola e seus derivados alquilícos os valores de K_2 e β_2 publicados[3] são muito próximos entre si, no caso das 1(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas estudadas, essa analogia de valores apenas se verifica entre CIm e CEIm; relativamente a estes ligandos os valores de K_2 e de β_2 para CMIm são mais elevados cerca de 0,3 e 0,4 unidades logarítmicas, respectivamente.

2.4.2.2 - Espécies neutras (desprotonadas)

Os equilíbrios associados às constantes de formação $\beta_{1\,1\,0}$ e $\beta_{1\,2\,1}$ são estequeometricamente análogos aos apresentados para o sistema catião prata(I)-Im (ver 2.3.2.2, equilíbrios (7)-(16)).

Discussão dos resultados

Os resultados apresentados nas tabelas 2.3.2 e 2.3.3 evidenciam a importância, na descrição do sistema, dos equilíbrios de desprotonação do ligando livre - comparem-se os modelos A e B - e dos complexos de catião prata(I) - comparem-se os modelos B e C na descrição do sistema. De facto, para todos os sistemas estudados, nas condições experimentais em que foi efectuado o ensaio (ii) (tabelas 2.3.2 e 2.3.3) a inclusão de $\beta_{0\,1\,1}$, $\beta_{1\,1\,0}$ e $\beta_{1\,2\,1}$ (e ainda de $\beta_{1\,2\,3}$, a que se fará referência em 2.4.3.3) nos modelos de cálculo, melhorou consideravelmente a qualidade estatística dos resultados obtidos.

Tabela 2.4.14

Valores (logaritmos), a 25°C, de K_1, K_2 e β_2, para complexos de catião prata(I) com imidazola e derivados.

Ligando LH	$pK_a(LH_2^+)$	K_1	K_2	β_2	I/M	Método	Ref
Im	7,33	3,08	3,87	6,95	1(KNO_3)	pot.(pH)	3
2-MIm[a]	8,13	3,11	3,87	6,98	"	"	3
2-EIm[b]	8,02	3,06	3,83	6,89	"	"	3
CIm	6,604	3,055	3,545	6,600	0,1(KNO_3)	pot.(pH+pAg)	c
CMIm	7,560	3,158	3,841	6,998	"	"	c
CEIm	7,517	3,042	3,550	6,592	"	"	c

a - 2-Metilimidazola

b - 2-Etilimidazola

c - Determinados neste trabalho

Uma análise dos diagramas de distribuição (figuras 2.4.1 e 2.4.2) permite chegar a conclusões idênticas quanto à importância das espécies desprotonadas para a descrição dos sistemas, dado os elevados valores que as fracções molares das espécies AgL e AgL_2H apresentam a pH > 7.

Procedendo, para os sistemas em análise, de modo idêntico ao seguido para os complexos de imidazola, determinaram-se as constante de formação dos complexos mistos Ag(OH)LH e $Ag(OH)(LH)_2$ (Hipótese A), bem como as constantes de desprotonação dos complexos AgLH e $Ag(LH)_2$ (Hipótese B). Os resultados obtidos, bem como os valores dos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0 associados a cada um dos equilíbrios, são apresentados nas tabelas 2.4.15 e 2.4.18 (CIm), 2.4.16 e 2.4.19 (CMIm) e 2.4.17 e 2.4.20 (CEIm).

Hipótese A - Formação de complexos com os ligandos mistos anião hidróxido e ligando heterocíclico (LH). Admitindo, por hipótese, a formação de complexos mistos, verifica-se que os valores de $\beta^{Ag}_{Ag(OH)LH}$ são da mesma ordem de grandeza nos três sistemas, sucedendo o mesmo no caso de $\beta^{Ag}_{Ag(OH)(LH)_2}$. Os valores das referidas constantes são ainda próximos, embora sempre inferiores, aos determinados para os respectivos complexos no sistema catião prata(I)-Im.

Por sua vez, os valores de ΔH^0 associados a $\beta^{Ag}_{Ag(OH)LH}$ são próximos para os ligandos CIm, CMIm e CEIm mas inferiores ao valor de ΔH^0, 59 $KJmol^{-1}$, calculado para o caso da Im. Os valores de ΔH^0 associados a $\beta^{Ag}_{Ag(OH)(LH)_2}$ são mais dispersos, pelo que não se consegue definir qualquer tendência.

As considerações formuladas em 2.3.2.2 (sistema catião prata(I)-Im) a respeito destes equilíbrios, são válidas, por semelhança, para estes sistemas.

Hipótese B - Formação de complexos binários contendo ligando heterocíclico na forma desprotonada (L). A tabela 2.4.21 evidencia que os valores de $pK_a(AgLH^+)$, embora não difiram muito de sistema para sistema, aumentam com a complexidade da molécula de ligando. O mesmo se verifica para $pK_a(AgL_2H_2^+)$.

Qualquer que seja o ligando, os respectivos complexos de catião prata(I) apresentam, relativamente ao ligando livre, carácter ácido acentuadamente mais forte. O abaixamento de pK_a devido à formação do complexo AgLH é da mesma ordem de grandeza para CIm, CMIm e CEIm e decresce ligeira

Tabela 2.4.15

Valores (logaritmos) das constantes de formação dos complexos $Ag(OH)CIm$ e $Ag(OH)CIm_2$ a diferentes temperaturas e respectivos valores (médios), a 25°C, de ΔH^0 e ΔS^0. R é o coeficiente de correlação de ajuste[1].

$t/^oC$	$\beta^{Ag}_{Ag(OH)LH}$	$\beta^{Ag}_{Ag(OH)(LH)_2}$
10	11,015	13,439
25	10,686	12,321
40	9,939	11,115
$-\Delta H^0$ $KJmol^{-1}$	26	131
$-\Delta S^0$ $Jmol^{-1}K^{-1}$	1	206
R	0,9690	0,9987

Tabela 2.4.16

Valores (logarítmos) das constantes de formação dos complexos Ag(OH)CMIm e $Ag(OH)CMIm_2$ a diferentes temperaturas.

$t/^{\circ}C$	$\beta^{Ag}_{Ag(OH)LH}$	$\beta^{Ag}_{Ag(OH)(LH)_2}$
10	10,380	12,212
25	10,228	12,053
$-\Delta H^{0}$ $KJmol^{-1}$	16	17
$-\Delta S^{0}$ $Jmol^{-1}K^{-1}$	141	174

Tabela 2.4.17

Valores (logaritmos) das constantes de formação dos complexos Ag(OH)CEIM e $Ag(OH)CEIm_2$ a diferentes temperaturas e respectivos valores (médios), a 25°C, de ΔH^0 e ΔS^0. R é o coeficiente de correlação de ajuste[1].

$t/^oC$	$\beta^{Ag}_{Ag(OH)(LH)}$	$\beta^{Ag}_{Ag(OH)(LH)_2}$
10	10,135	12,195
25	10,019	11,438
40	9,652	10,908
$-\Delta H^0$ $KJmol^{-1}$	27	73
$-\Delta S^0$ $Jmol^{-1}K^{-1}$	-99	25
R	0,9490	0,9974

Tabela 2.4.18

Valores das constantes de desprotonação (pK_{a_1}) dos complexos $AgCIm^+$ e $AgCIm_2^+$ a diferentes temperaturas e respectivos valores (médios), a 25°C, de ΔH^0 e ΔS^0. R é o coeficiente de correlação de ajuste[1].

t/°C	$pK_a(AgLH^+)$	$pK_a(AgL_2H_2^+)$
10	6,693	8,070
25	6,224	8,133
40	6,265	8,324
$-\Delta H^0$ $KJmol\ell^{-1}$	25	-14
$-\Delta S^0$ $Jmol\ell^{-1}K^{-1}$	40	204
R	0,8400	0,9517

Tabela 2.4.19

Valores das constantes de desprotonação (pK_{a_1}) dos complexos $AgCMIm^+$ e $AgCMIm_2^+$ a diferentes temperaturas

$t/^oC$	$pK_a(AgLH^+)$	$pK_a(AgL_2H_2^+)$
10	7,282	9,620
25	6,784	8,799
$-\Delta H^o$ $KJmol^{-1}$	54	89
$-\Delta S^o$ $Jmol^{-1}K^{-1}$	-50	-128

Tabela 2.4.20

Valores das constantes de desprotonação (pK_{a_1}) dos complexos $AgCEIm^+$ e $AgCEIm_2^+$ a diferentes temperaturas e respectivos valores (médios), a 25°C, de ΔH^0 e ΔS^0. R é o coeficiente de correlação de ajuste[1].

t/°C	$pK_a(AgLH^+)$	$pK_a(AgL_2H_2^+)$
10	7,301	9,488
25	6,878	9,008
40	6,746	8,782
$-\Delta H^0$ $KJmol^{-1}$	32	40
$-\Delta S^0$ $Jmol^{-1}K^{-1}$	27	39
R	0,9651	0,9846

Tabela 2.4.21

Constantes de desprotonação (pK_{a_1}), a 25°C, dos ligandos livres e dos complexos de Ag(I)

Ligando LH	$pK_a(LH)$	$pK_a(AgLH^+)$	$pK_a(LH)-pK_a(AgLH^+)$	$pK_a(AgL_2H_2^+)$	$pK_a(LH)-pK_a(AgL_2H_2^{2+})$
Im	12,588	5,965	6,623	8,106	4,482
CIm	11,657	6,224	5,433	8,133	3,524
CMIm	12,126	6,784	5,342	8,799	3,327
CEIm	12,211	6,878	5,333	9,008	3,203
1-MIm*	12,14	7,01	5,13	8,43	3,71
1,2-DMIm*	12,54	----	----	9,37	3,17

* Resultados preliminares

mente com a complexidade do ligando. O mesmo se verifica relativamente ao complexo $Ag(LH)_2$.

Comportamento semelhante se verifica para os sistemas de catião prata(I) com Im, 1-MIm e 1,2-DMIm, referidos no capítulo anterior, embora nestes casos as variações sejam mais acentuadas.

A semelhança de comportamento encontrada entre os derivados da imidazola que contêm o grupo amida (CIm, CMIm e CEIm) e os derivados alquílicos (1-MIm e 1,2-DMIm), referida no parágrafo anterior, põe em causa a possibilidade do grupo amida ser o único responsável pelo carácter ácido dos complexos das 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas.

2.4.2.3 - Espécies de carga >2 (protonadas)

Os equilíbrios associados à constante de formação $\beta_{1\ 2\ 3}$ são estequeometricamente análogos aos apresentados para o sistema catião prata(I)-Im (ver 2.3.2.3 equilíbrios (17) e (18)).

Discussão dos resultados

A tabela 2.4.22 e os diagramas de distribuição (figuras 2.4.1 e 2.4.2) evidenciam a importância da espécie AgL_2H_3 na caracterização dos sistemas em análise, em meio neutro ou ácido.

A partir de $\beta_{1\ 2\ 3}$ pode-se calcular a constante de formação do complexo AgL_2H_3 formado a partir do ligando na forma neutra (ver 2.3.2.3, equilíbrio (18)), $\beta^{Ag}_{AgL_2H_3} = \beta_{1\ 2\ 3}/\beta^2_{0\ 1\ 1}$ obtendo-se os seguintes valores, a 25°C: $10^{12,196}$ (CIm), $10^{13,028}$ (CMIm) e $10^{12,699}$ (CEIm).

Pode-se calcular, também, a constante de acidez do complexo AgL_2H_3:

(1) $\quad AgL_2H_3 \rightleftarrows AgL_2H_2 + H$

$$K_{(1)} = K_a(AgL_2H_3^{2+}) = \beta_{1\ 2\ 2}/\beta_{1\ 2\ 3}$$

Tabela 2.4.22

Comparação dos resultados obtidos (sistema Ag(I)-CMIm) em dois ensaios análogos excepto quanto à composição do titulante[a-c] (resultados típicos)

Ensaio	Nº pontos	pH	pAg	$\beta_{1\,1\,0}(\sigma)$	$\beta_{1\,1\,1}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,1}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,2}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,3}(\sigma)$	$R \cdot 10^4$	χ^2
(i)	18	7,69-7,49	4,91-4,37	r[d]	15,463(20)	21,854(49)	31,247(28)	36,56(13)	2,6	4,67
I Parte	"	"	"	r	15,461(23)	21,697(49)	31,2515(28)	e	3,0	5,26
(i)	14	7,49-7,31	4,37-3,91	r	15,341(30)	21,63(22)	31,2615(57)	36,723(96)	4,1	7,90
II Parte	"	"	"	r	15,386(14)	r	31,2607(17)	e	5,7	2,19
(ii)	30	7,72-6,99	4,91-3,99	r	14,942(97)	r	31,2381(23)	37,166(35)	7,2	3,16
(ii)	"	"	"	r	15,485(26)	r	31,2129(25)	e	14	20,04

a - Logaritmos das constantes (desvios padrões entre parêntisis) $\beta_{m\,n\,p} = \dfrac{|M_m L_n H_p|}{|M|^m |L|^n |H|^p}$

b - Medição de pAg + pH, a 25°C e $I = 0,1\underline{M}$ (KNO_3)

Ensaio (i) $C_{Ag} = (6,0\text{-}6,8)\cdot 10^{-3}$ $C_{LH} = (2,4\text{-}1,9)\cdot 10^{-2}\underline{M}$ Titulante: Ag^+

(ii) $C_{Ag} = (6,0\text{-}4,8)\cdot 10^{-3}$ $(2,4\text{-}1,9)\cdot 10^{-2}\underline{M}$ H^+

c - Parâmetros fixados: $K_{ag} = 1,398\cdot 10^{14}$; $\log \beta_{0\,1\,1} = 12,126$; $\log \beta_{0\,1\,2} = 19,686$

d - Constante rejeitada; e - Constante não incluída no modelo de cálculo

obtendo-se os seguintes valores, a 25°C: $10^{-5,596}$ (CIm), $10^{-6,030}$ (CMIm) e $10^{-6,107}$ (CEIm).

Os dados de equilíbrio químico, obtidos neste estudo, não permitem tirar conclusões de carácter estrutural. No entanto, a proximidade dos valores de $pK_a(LH_2^+)$ e $pK_a(AgL_2H_3^{2+})$ para cada ligando, bem como a correlação entre estas duas grandezas nos três ligandos estudados (CIm, CMIm e CEIm), sugerem que o protão responsável pela estequeometria da espécie AgL_2H_3 (relativamente a AgL_2H_2) se encontra ligado ao azoto piridínico de uma das moléculas do ligando coordenado.

Quanto à posição de coordenação do ligando protonado, LH_2, relativamente ao catião prata(I):

(2) $\quad AgLH + LH_2 \rightleftarrows AgL_2H_2 \qquad K^{AgLH}_{AgL_2H_3}$

também nada se pode afirmar: o azoto pirrólico[4,5], e o grupo amida[4,6] são duas hipóteses possíveis, em princípio. Partindo deste pressuposto e calculando $K^{AgLH}_{AgL_2H_3}$ (equilíbrio (2)):

$$K^{AgLH}_{AgL_2H_3} = \beta_{1\,2\,3}/\beta_{1\,1\,1} \cdot \beta_{0\,1\,2}$$

obtem-se os seguintes valores, a 25°C: $10^{2,536}$ (CIm), $10^{2,311}$ (CMIm) e $10^{2,139}$ (CEIm). Verifica-se, para qualquer dos sistemas, que os valores de $K^{AgLH}_{AgL_2H_3}$ são inferiores aos valores de K_1 e de K_2 respectivos (tabelas 2.3.10-2.3.12). Estes resultados são compatíveis com a hipótese, de uma molécula de ligando não coordenar o catião metálico pelo $\geq N(3)$, mas antes por outro átomo, dado que a ligação formada é menos estável do que quando a coordenação ocorre no azoto piridínico.

De referir porém, que as variações de $K^{AgLH}_{AgL_2H_3}$ com a temperatura diferem muito de sistema para sistema e que, para nenhum dos sistemas se verifica uma relação de linearidade entre $\log K^{AgLH}_{AgL_2H_3}$ e o inverso da temperatura absoluta.

Além disso, $\beta_{1\,2\,3}$ foi também determinada para os sistemas de catião prata(I) com 1,2-DMIm e, embora de modo menos nítido, com Im, como se referiu em 2.3.2.3, verificando-se, nestes casos, o mesmo tipo de re

lação entre $pK_a(LH_2^+)$ e $pK_a(AgL_2H_3^{2+})$ que foi encontrado para as 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas. Nestas condições, a hipotética coordenação do catião prata(I) ao grupo amida (átomo de oxigénio)[4, 6], de um dos ligandos no complexo AgL_2H_3, carece de evidência experimental segura.

Embora a literatura se refira vagamente à coordenação do catião imidazólico (ImH^+) pelo dupleto não compartilhado do grupo pirrólico ($\gtrless N(1)-H$)[4, 5], não se dispõe de dados suficientes para poder tirar conclusões, por semelhança, sobre a participação directa do azoto pirrólico na coordenação do catião prata(I), nos sistemas estudados.

Alternativamente pode-se admitir que a protonação ocorre numa molécula de água da esfera de coordenação do catião metálico. No entanto, esta hipótese não permite explicar o aumento do carácter básico do complexo AgL_2H_2 com a basicidade do ligando LH e, sobretudo, a relação de linearidade existente entre os valores de $pk_a(LH_2^+)$ e $pK_a(AgL_2H_3^+)$ para as 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas (ver discussão na secção 2.9.3 e, em particular, a figura 2.9.3).

BIBLIOGRAFIA

1 - Texas Instruments, "TI programmable 58/59, Personal Programming", p.V-35.

2 - Datta e Grzybowski, J. Chem. Soc. (A), 1059(1966).

3 - Nakatsuji, Nakajima e Hara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 42, 3598(1969).

4 - Sundberg e Martin, Chem. Rev., 74, 471(1974).

5 - Letter e Jordan, Inorg. Chem., 10, 2692(1971).

6 - Martin, "Optical properties of transition in complexes of amino acids and peptides", em "Metal ions in biological systems", Sigel (Ed.), Vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974, pág. 129.

2.5 - COMPLEXOS DE CATIÃO COBRE(II) COM IMIDAZOLA

Existem publicados numerosos estudos[1-12] sobre os equilíbrios de complexação entre catião cobre(II) e imidazola, em solução aquosa. Apesar disso, o estudo deste sistema foi incluído neste trabalho por razões análogas às apontadas em 2.3,a propósito do sistema catião prata(I)-imidazola.

O estudo dos equilíbrios de complexação, primeiramente efectuado a 25°C, foi repetido a 10 e 40°C, pelas razões apresentadas em 2.2, o que permitiu o cálculo dos valores dos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0.

2.5.1 - Condições experimentais

As constantes de formação dos complexos foram determinadas por um processo idêntico ao descrito em 2.3.1 para o sistema catião prata(I)-imidazola.

2.5.1.1 - Recolha de dados experimentais

O estudo do sistema foi efectuado para valores variados quer das concentrações absolutas de catião cobre(II) e imidazola, LH, quer da sua razão, C_M/C_{LH}, quer de pH.

Na tabela 2.5.1 são indicadas as condições experimentais em que foram efectuados todos os ensaios. De referir que não se fizeram determinações em meio alcalino para evitar a formação de hidroxocomplexos.

2.5.1.2 - Modelos de cálculo analisados

Como modelo básico de cálculo usou-se o seguinte: $LH_2/LH/L/CuL/CuLH/CuL_2H/CuL_2H_2/CuL_3H_3/CuL_4H_4$. Este modelo tem em conta os equilíbrios de protonação e desprotonação da imidazola (na utilização do programa MINIQUAD partiu-se do ligando na forma protonada, $ImH^+=LH_2$, conforme se refere em 4.2.1.6), os equilíbrios de complexação de catião cobre(II) com imidazola (com estequiometrias variáveis entre 1:1 e 1:4) e outros equilíbrios com estequiometrias 1:1 e 1:2 correspondentes a formação de complexos monodesprotonados relativamente aos anteriores.

Os complexos $CuIm_n^{2+}$ (n=1,2,3,4) são bem conhecidos e as respectivas constantes de formação foram determinadas por diversos autores[1-12]. Quanto aos complexos desprotonados $CuImH_{-1}^+$ (ou $Cu(OH)Im^+$) e $CuIm_2H_{-1}^+$ (ou $Cu(OH)Im_2^+$) a literatura é muita escassa sobre o primeiro[12] e não refere o segundo. Não obstante, dada a importância que espécies desprotonadas com composição semelhante à destas últimas assumiram na descrição de outros sistemas englobados neste estudo (ver 2.9.2), as referidas espécies desprotonadas foram incluidas no modelo de cálculo, o que possibilitou uma análise comparativa dos resultados obtidos nos diversos sistemas estudados.

Com base em dados da literatura[12] foram também tentados modelos de cálculo que incluem complexos do tipo $Cu_2Im_2H_{-2}^{2+}$ (ou $Cu_2(OH)_2Im_2^{2+}$) e

Tabela 2.5.1

Resultados típicos, a 25°C, para complexos de Cu(II) com Im

$pM + qLH_2 + rH \rightleftarrows M_pL_qH_{2q} + r$

r - constante de formação rejeitada

PARAMETROS FIXADOS: $pK_{ag}=13,85$; $\log \beta_{0\ 1\ -1}=-7,002$; $\log \beta_{0\ 1\ -2}=-19,590$

ENSAIO A

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (1,029-0,9261)\cdot 10^{-2}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (2,247-1,798)\cdot 10^{-2}$ M	pH=6,46-6,38	17
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 2,2$	pCu=3,53-3,25	
Titulante	$C_M = 5,147\cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^4$	χ^2
pH+pCu	1	0	-1	-7,71(fixo)[13]	8,1	5,00
	1	1	-1	-2,660(10)		
	1	1	-2	r		
	1	2	-2	-5,698(11)		
	1	2	-3	r		
	1	3	-3	-9,355(13)		
	1	4	-4	r		

Tabela 2.5.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pH+pCu	1	1	-1	-2,643(10)	8,4	3,12
	1	1	-2	r		
	1	2	-2	-5,681(11)		
	1	3	-3	-9,321(13)		
pH+pCu	1	0	-1	-7,71(fixo)[13]	7,9	9,71
	2	0	-2	-10,99(fixo)[13]		
	1	1	-1	-2,684(10)		
	1	2	-2	-5,713(10)		
	1	3	-3	-9,397(12)		
	1	4	-4	r		
pH+pCu	1	0	-1	-7,71(fixo)[13]	7,9	13,47
	1	1	-1	-2,707(40)		
	1	1	-2	-10,47(34)		
	1	2	-2	-5,786(74)		
	1	3	-3	-9,49(11)		
	1	4	-4	r		
pH+pCu	1	0	-1	-7,49(fixo)[14]	7,9	12,22
	1	1	-1	-2,701(41)		
	1	1	-2	-10,66(55)		
	1	2	-2	-5,766(75)		
	1	3	-3	-9,46(12)		
	1	4	-4	r		
pCu	não se obteve convergência para nenhum modelo					

Tabela 2.5.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R . 10^4	χ^2
pH	1	0	-1	-7,49(fixo)[14]	0,50	7,63
	1	1	-1	-2,773(49)		
	1	2	-2	-5,703(26)		
	1	3	-3	-9,458(36)		
	1	4	-4	r		
pH	1	0	-1	-7,71(fixo)[13]	0,56	8,22
	2	0	-2	-10,99(fixo)[13]		
	1	1	-1	-2,44(13)		
	1	2	-2	-5,51(10)		
	1	3	-3	-9,20(11)		
	1	4	-4	r		

Tabela 2.5.1 (continuação)

ENSAIO B

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (4,987-5,984)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (1,553-1,242)\cdot 10^{-2}$ M	pH=6,95-6,46	15
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 3,2$	pCu=5,08-3,75	
Titulante	$C_M = 9,973\cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^3$	χ^2
pH+pCu	1	0	-1	7,71(fixo)[13]	6,5	3,35
	1	1	-1	-2,546(13)		
	1	1	-2	-9,957(50)		
	1	2	-2	-5,598(18)		
	1	3	-3	-9,632(26)		
	1	4	-4	-13,802(37)		
pH+pCu	1	0	-1	-7,49(fixo)[14]	6,5	3,35
	1	1	-1	-2,547(14)		
	1	1	-2	-9,983(52)		
	1	2	-2	-5,593(18)		
	1	3	-3	-9,628(25)		
	1	4	-4	-13,793(36)		
pH+pCu*	1	1	-1	-2,547(13)	6,4	6,38
	1	1	-2	-9,918(45)		
	1	2	-2	-5,607(18)		
	1	3	-3	-9,642(25)		
	1	4	-4	-13,812(36)		

Tabela 2.5.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^3	χ^2
pH+pCu	1	1	-1	-2,545(13)	6,4	6,38
	1	1	-2	-9,921(45)		
	1	2	-2	-5,606(18)		
	1	3	-3	-9,638(25)		
	1	4	-4	-13,816(37)		
pCu	1	0	-1	-7,49(fixo)[14]	0,47	20,24
	1	1	-1	-2,929(18)		
	1	1	-2	-8,8402(73)		
	1	2	-2	r		
	1	3	-3	-10,961(48)		
pCu	1	0	-1	-7,71(fixo)[13]	3,7	23,15
	1	1	-1	-2,849(15)		
	1	2	-2	-6,329(11)		
	1	3	-3	-10,645(38)		
pCu	1	1	-1	-2,654(84)	3,5	33,82
	1	2	-2	-5,88(20)		
	1	3	-3	-10,01(28)		
	1	4	-4	-14,57(58)		
pH	1	0	-1	-7,49(fixo)[14]	0,97	24,51
	1	1	-1	-2,692(29)		
	1	1	-2	r		
	1	2	-2	-5,652(18)		
	1	3	-3	-9,538(24)		
	1	4	-4	-13,874(20)		

Tabela 2.5.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^3	χ^2
pH	1	0	-1	-7,71(fixo)[13]	0,96	28,78
	1	1	-1	-2,630(51)		
	1	1	-2	r		
	1	2	-2	-5,600(32)		
	1	3	-3	-9,480(42)		
	1	4	-4	-13,821(34)		
pH	1	1	-1	-2,607(27)	0,96	22,38
	1	1	-2	r		
	1	2	-2	-5,566(17)		
	1	3	-3	-9,450(22)		
	1	4	-4	-13,787(19)		

* Neste ajuste ignorou-se a segunda protólise da LH_2^+ ($\beta_{0\ 1\ -2} = 0$)
log $\beta_{0\ 1-1} = -7,01$[1]

Tabela 2.5.1 (continuação)

ENSAIO C

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (5,000-6,000)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (1,603-1,282)\cdot 10^{-2}$ M	pH=7,35-6,81	19
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 3,2$	pCu=5,79-4,38	
Titulante	$C_M = 1,000\cdot 10^{-2}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pH+pCu (R.C.) [a]	1	1	-1	-2,243(89)	9,1	5,74
	1	1	-2	-9,600(39)		
	1	2	-2	-5,28(34)		
	1	2	-3	-13,06(16)		
	1	3	-3	-9,29(30)		
	1	4	-4	-13,50(77)		
pH+pCu [b] (R.C.)	1	1	-1	-2,432(30)	10	7,70
	1	1	-2	-9,544(15)		
	1	2	-2	-6,0061(92)		
	1	2	-3	-13,443(14)		
	1	3	-3	-10,150(50)		
pH+pCu (R.C.)	1	1	-1	-3,66(46)	43	10,51
	1	1	-2	-9,509(35)		
	1	2	-2	-6,128(20)		
	1	2	-3	-13,671(25)		

Tabela 2.5.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R • 10^4	χ^2
pCu(R.C.)	1	1	-1	-2,466(22)	5,5	23,98
	1	2	-2	-6,1603(61)		
	1	2	-3	-12,712(44)		
	1	3	-3	r		
pCu(R.C.)	1	1	-1	-2,627(26)	5,7	20,61
	1	2	-2	-6,1104(65)		
	1	3	-3	-10,268(36)		
pCu(R.C.)	1	1	-1	não converge		
	1	1	-2			
	1	2	-2			
	1	2	-3			
	1	3	-3			
pCu(R.C.)	1	1	-2	não converge		
	1	2	-2			
	1	2	-3			
	1	3	-3			
pH	1	1	-1	não converge		
	1	1	-2			
	1	2	-2			
	1	2	-3			
	1	3	-3			

a - Resina Condutora (ver tabela 4.1.1)

b - A introdução de $\log \beta_{1\ 0\ -1} = 7,71^{13}$, como parâmetro fixo, não altera os resultados:

Fixando simultâneamente os parâmetros $\log \beta_{1\ 0\ -1} = 7,71^{13}$ e $\log \beta_{2\ 0\ -2} = 10,99^{13}$ o sistema não converge.

Tabela 2.5.1 (continuação)

ENSAIO D

CONENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = 9,973 \cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (4,505-3,605) \cdot 10^{-2}$ M	pH=7,42-7,31	14
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 4,5$	pCu=7,39-6,65	
Titulante	$C_M = 5,147 \cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^4$	χ^2
pH+pCu	1	1	-1	-2,803(fixo)	9,4	6,38
	1	2	-2	-5,677(fixo)		
	1	3	-3	-9,368(24)		
	1	4	-4	-13,799(28)		
	1	5	-5	-19,32(10)		
pH+pCu	1	1	-1	-2,803(fixo)	9,5	7,52
	1	2	-2	-5,677(fixo)		
	1	3	-3	-9,399(19)		
	1	4	-4	-13,745(18)		
	1	5	-5	r		
	1	6	-6	-24,44(10)		
pH+pCu	1	0	-1	-7,71(fixo)[13]	17	5,62
	2	0	-2	-10,99(fixo)[13]		
	1	3	-3	-9,365(14)		
	1	4	-4	-13,747(30)		

Tabela 2.5.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pH+pCu	1	3	-3	-9,365(14)	17	5,62
	1	4	-4	-13,747(30)		
pH+pCu	1	1	-1	r	9,3	4,10
	1	2	-2	r		
	1	3	-3	-9,272(14)		
	1	4	-4	-13,806(20)		
	1	6	-6	-24,255(67)		
pH+pCu	1	3	-3	-9,272(14)	9,3	4,10
	1	4	-4	-13,806(20)		
	1	5	-5	r		
	1	6	-6	-24,255(67)		
pH+pCu	1	3	-3	-9,236(18)	9,4	7,52
	1	4	-4	-13,907(34)		
	1	5	-5	-19,128(66)		
pCu	1	3	-3	-8,99(24)	6,1	48,29
	1	4	-4	-13,64(28)		
	1	5	-5	-18,50(57)		
pCu	1	3	-3	-9,610(29)	6,3	8,86
	1	4	-4	-14,425(84)		
pCu	1	0	-1	-7,71(fixo)[13]	6,3	28,86
	1	3	-3	-9,610(29)		
	1	4	-4	-14,424(84)		
pH	não se obteve convergência em nenhum dos modelos					

Tabela 2.5.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^4$	χ^2
pH	1	1	-1	não converge		
	1	1	-2			
	1	2	-2			
	1	2	-3			
pH	1	1	-1	não converge		
	1	2	-2			
	1	3	-3			

$Cu_2Im_4H_{-2}^{2+}$ (ou $Cu_2(OH)_2Im_4^{2+}$), mas sem exito.

Nos ensaios efectuados para C_{LH}/C_M=4,5 (ensaio D da tabela 2.5.1) averiguou-se também a existência de complexos com estequiometrias 1:5 e 1:6.

Foram ainda incluídas em alguns dos ajustes realizados, como parâmetros fixados, constantes de formação dos hidroxocomplexos binários considerados mais estáveis[12-14]: $\log {}^*\beta^{Cu}_{Cu(OH)} = \log \beta_{1\ 0\ -1} = -7,71$ [13] e $\log {}^*\beta^{Cu}_{Cu_2(OH)_2} = \log \beta_{2\ 0-2} = -10,99$ [13] (valores determinados em condições experimentais semelhantes às utilizadas neste trabalho). Alternativamente, em alguns ajustes efectuados numa primeira fase do trabalho usou-se $\log \beta_{1\ 0-1}$ = -7,49 (o valor de literatura, -7,34 [14], determinado para força iónica nula, foi corrigido para força iónica 0,1M). Verificou-se, no entanto, que a inclusão destas constantes de equilíbrio não altera significativamente os resultados. De facto, a tabela 2.5.1 evidencia que apenas nos ensaios A e similares, onde o excesso de ligando é relativamente pequeno (C_{LH}/C_M=2,2), a inclusão de $\beta_{1\ 0\ -1}$ no modelo de cálculo produz uma ligeira melhoria da qualidade estatística dos resultados obtidos. Além disso, os resultados são praticamente coincidentes quer se fixe para $\log \beta_{1\ 0\ -1}$ o valor de -7,49 (primeiramente usado) ou -7,71 [13]. Estes resultados são compatíveis com as concentrações absolutas e relativas das espécies $Cu(OH)^+$ e $Cu_2(OH)_2^{2+}$ em solução: de facto, verificou-se por cálculo que as concentrações dos referidos hidroxocomplexos são próximas de 10^{-5}M no ensaio A e inferiores a este valor nos restantes ensaios; em qualquer dos ensaios são inferiores às das espécies ajustadas em cada um dos ensaios.

Na tabela 2.5.1 são apresentados resultados típicos obtidos, a 25°C, nas diferentes séries de ensaios efectuados.

2.5.2 - Resultados e sua discussão

Na apresentação e discussão dos resultados obtidos para as constantes de formação dos complexos de catião cobre(II) com imidazola seguiram-se procedimentos idênticos aos referidos em 2.3.2 para o sistema catião prata(I)-imidazola.

Nas determinações a 10 e 40°C obtiveram-se resultados relativamente dispersos, mesmo para séries de determinações repetidas efectuadas com soluções com idêntica composição. Entre as causas responsáveis por este facto encontram-se provavelmente a relativa complexidade do sistema (coexistência de um número elevado de equilíbrios em solução) e o deficiente comportamento dos eléctrodos selectivos de catião cobre(II), a 40°C, e de catião hidrogénio(I), a 10°C (estes e outros aspectos realacionados com o comportamento dos eléctrodos serão discutidos na parte 3).

Não obstante as limitações apontadas, que se repercutem necessariamente na qualidade dos resultados obtidos, calcularam-se os valores médios das constantes de formação de cada um dos equilíbrios, às temperaturas de 10°C e 40°C.

Uma vez que a resposta dos eléctrodos selectivos de catião cobre (II) se pode considerar de pior qualidade (ver 3.4.2) que a dos eléctrodos selectivos de catião hidrogénio(I), procedeu-se à análise dos resultados obtidos com base na medição simultânea de pH e pCu (tabela 2.5.2) paralelamente com os obtidos com base na medição de pH (tabela 2.5.3). Em cada um dos casos calcularam-se os valores de ΔH^0 e ΔS^0 (ver apêndice 3) para aqueles equilíbrios cujo coeficiente de correlação dos pontos experimentais obtidos a 10, 25 e 40°C, relativamente à recta $\log \beta_q = f(\frac{1}{T})$ era superior ou igual a 0,8*. Os valores obtidos são apresentados adiante (tabela 2.5.5) aquando da discussão dos resultados.

---

* *Para alguns equilíbrios os valores das constantes de formação determinados a 40°C parecem anormalmente elevados comparativamente com os obtidos às restantes temperaturas. Por essa razão os valores de ΔH^0 e ΔS^0 foram, nesses casos, calculados apenas com base nas determinações efectuadas a 10 e 25°C.*

Tabela 2.5.2

Valores (logaritmos) de constantes de formação obtidos a 10, 25 e 40°C, $I = 0,1\underline{M}$ (KNO_3) com base na medição de pH e pCu e correspondentes aos equilíbrios $\beta_{p\,q\,r} = \dfrac{|Cu_pL_qH_{2q+r}|}{|Cu|^p|LH_2|^q|H|^r}$, sendo $LH_2 = ImH^+$

Parâmetros fixos: $pK_{ag} = \begin{cases} 14,35\ (10^\circ C) \\ 13,85\ (25^\circ C) \\ 13,38\ (40^\circ C) \end{cases}$; Protólises de LH_2^+ : $pK_{a_1} = \begin{cases} 7,350 \\ 7,002 \\ 6,722 \end{cases}$; $pK_{a_2} = \begin{cases} 12,846\ (10^\circ C) \\ 12,588\ (25^\circ C) \\ 12,161\ (40^\circ C) \end{cases}$

t/°C	$\beta_{1\,1\,-1}$	$\beta_{1\,1\,-2}$	$\beta_{1\,2\,-2}$	$\beta_{1\,3\,-3}$	$\beta_{1\,4\,-4}$	$\beta_{1\,5\,-5}$	$\beta_{1\,6\,-6}$
10	-2,1419(53)	-----	-5,4761(69)	-9,3626(88)	-14,281(16)	-19,777(32)	-25,620(32)
25	-2,8442(32)	-9,655(12)	-5,7827(17)	-9,3393(71)	-13,8451(48)	-19,128(66)	-23,897(41)
40	-2,084(15)	-----	-5,252(11)	-9,017(94)	-12,421(28)	-----	-----

Tabela 2.5.3

Valores (logarítmos) de constantes de formação obtidos a 10, 25 e 40°C, $I=0,1\underline{M}(KNO_3)$, com base em medições de pH, correspondentes aos equilíbrios: $\beta_{p\,q\,r} = \dfrac{|Cu_pL_qH_{2q+r}|}{|Cu|^p|LH_2|^q|H|^r}$, sendo $LH_2 = ImH^+$.

Parâmetros fixos:

(ver tabela 2.5.2)

t/°C	$\beta_{1\,1\,-1}$	$\beta_{1\,2\,-2}$	$\beta_{1\,3\,-3}$	$\beta_{1\,4\,-4}$
10	-2,820(72)	-5,894(18)	-9,717(50)	-14,279(20)
25	-2,659(17)	-5,7751(96)	-9,654(13)	-13,946(17)
40	-2,636(20)	-5,4881(83)	-9,356(16)	-12,535(25)

Na tabela 2.5.4 apresentam-se os valores das constantes globais de formação, determinadas a 25°C, com base em dados de pCu, de pH e de pCu e pH.

A composição das soluções utilizadas nos ensaios em que foi obtida cada uma das constantes globais de formação $\beta_{p\ q\ r}$ é indicada na tabela 2.5.1.

2.5.2.1 - Espécies de carga 2+

Equilíbrios associados às constantes globais de formação

De acordo com a técnica de utilização do programa MINIQUAD usada no estudo deste sistema e que consistiu, como se refere em 2.4.1.6, em partir de ligando na forma catiónica, $LH_2(ImH^+)$, à constante global de formação $\beta_{1\ 1\ -1}$ podem associar-se os seguintes equilíbrios*:

(1) $Cu + LH_2 \rightleftarrows CuLH + H$ $\qquad \beta_{1\ 1\ -1}$

(2) $LH_2 \rightleftarrows LH + H$ $\qquad \beta_{0\ 1\ -1} = K_a(LH_2^+)$

(3) $Cu + LH \rightleftarrows CuLH$ $\qquad K_1 = \beta_{1\ 1\ -1}/\beta_{0\ 1\ -1}$

ou

$$\log K_1 = \log \beta_{1\ 1\ -1} + pK_a(LH_2^+)$$

Procedendo de modo idêntico relativamente a $\beta_{1\ 2\ -2}$*:

(4) $Cu + 2LH_2 \rightleftarrows Cu(LH)_2 + 2H$ $\qquad \beta_{1\ 2\ -2}$

(5) $Cu + 2LH \rightleftarrows Cu(LH)_2$ $\qquad \beta_2$

---

* *Sobre o significado dos índices p, q e r ($\beta_{p\ q\ r}$) ver 4.2.1.6.*

Nos casos em que os índices p e r foram suprimidos deve considerar-se p=1 (complexos mononucleares) e r=-q (ligando na forma neutra).

Tabela 2.5.4

Valores (logarítmos) de constantes de formação a 25°C e $I=0,1\underline{M}(KNO_3)$, correspondentes a equilíbrios do tipo:

$$\beta_{p\,q\,r} = \frac{|Cu_pL_qH_{2q+r}|}{|Cu|^p|LH_2|^q|H|^r} \quad , \quad \text{sendo } LH_2 = ImH^+$$

Parâmetros fixos:

$pK_{ag} = 13,85$; Protólises de LH_2^+ : $pK_{a_1} = 7,002$; $pK_{a_2} = 12,588$

Medição de	$\beta_{1\,1\,-1}$	$\beta_{1\,1\,-2}$	$\beta_{1\,2\,-2}$	$\beta_{1\,3\,-3}$	$\beta_{1\,4\,-4}$	$\beta_{1\,5\,-5}$	$\beta_{1\,6\,-6}$
pH + pCu	-2,8442(32)	-9,655(12)	-5,7827(17)	-9,3393(71)	-13,8451(48)	-19,128(66)	-23,897(41)
pCu	-2,725(15)	-9,007(10)	-6,0997(64)	-9,600(16)	-14,04(11)	-18,54(56)	------
pH	-2,658(17)	------	-5,7751(96)	-9,654(13)	-13,946(17)	------	------

(6) $CuLH + LH \rightleftarrows Cu(LH)_2$ K_2

$$\text{Log } \beta_2 = \log \beta_{1\ 2\ -2} + 2\ pK_a(LH_2^+)$$

$$\log K_2 = \log \beta_2 - \log K_1$$

A situação repete-se sucessivamente para q = 3, 4, 5 e 6:

$$\log \beta_q = \log \beta_{1\ q\ -q} + q\ pK_a(LH_2^+)$$

Os valores das constantes de formação K_q e β_q (q=1, ... 6) são apresentados na tabela 2.5.5 conjuntamente com os valores de ΔH^0 e ΔS^0 respectivos.

Discussão dos resultados

A tabela 2.5.6 evidencia que os valores das constantes de formação obtidos neste trabalho têm valores semelhantes a outros valores publicados[1-10] para condições experimentais análogas. O mesmo se pode afirmar relativamente aos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0, como mostra a tabela 2.5.7.

Procedendo a uma análise detalhada de resultados em moldes semelhantes à que foi efectuada em 2.3.3.1 para os complexos de catião prata (I) com imidazola,observa-se, também neste caso, dispersão nos valores das constantes de formação determinadas por diferentes autores, por potenciometria de pH em condições de temperatura e de meio semelhantes.Nomeadamente, os valores de β_2 e, em menor extensão, de β_3 e β_4, obtidos neste trabalho são mais elevados do que os determinados por outros autores[1-5], em condições experimentais semelhantes (tabela 2.5.6).

Uma análise dos resultados revelou que os factores experimentais a seguir enumerados, não parecem ser responsáveis pelas discrepâncias observadas, que poderão ser atribuidas principalmente às razões discutidas em 2.3.2.1.

Complexação de catião cobre(II) com anião nitrato. Em estudos potenciométricos de pH, os valores das constantes de estabilidade dos complexos de catião cobre(II) com imidazola virão afectados de erro por defeito se ocorrer, simultaneamente, complexação do referido catião com o anião

Tabela 2.5.5

Constantes de formação parciais, K_q, e globais, β_q, determinadas a 10, 25 e 40°C, para o sistema Cu(II)-Im. Valores médios a 25°C de ΔH^0 e ΔS^0 associados a estes equilíbrios e respectivos coeficientes de correlação de ajuste, R^{15}.

Medição de	t/°C	$K_1=\beta_1$	K_2	β_2	K_3	β_3	K_4	β_4	K_5	β_5	K_6	β_6
pH+pCu	10	5,209	4,016	9,225	3,464	12,689	2,432	15,121[a]	1,734	16,855	1,627	18,482
	25	4,158	4,062	8,221	3,446	11,667	2,496	14,163[a]	1,719	15,882	2,333	18,115
	40	4,638	3,555	8,193	2,957	11,150	3,318	14,468	----	----	----	----
	R	----	0,8052	0,8912	0,8671	0,9875	----		----	----	----	----
	$-\Delta H$	----	26	59	28	88	----	103	----	----	----	----
	$-\Delta S$	----	12	36	32	67	----	75	----	----	----	----
pH	10	4,530	4,277	8,807	3,527	12,334	2,788[a]	15,122[a]	----	----	----	----
	25	4,343	3,886	8,229	3,123	11,532	2,710[a]	14,062[a]	----	----	----	----
	40	4,086	3,871	7,957	2,855	10,811	3,543	14,354	----	----	----	----
	R	0,9928	0,8949	0,9845	0,9961	0,9906			----	----	----	----
	$-\Delta H$	25	23	48	32	86	8,4	114	----	----	----	----
	$-\Delta S$	1,2	1,4	2,8	67	71	-23	123	----	----	----	----
pCu	25	4,277	3,627	7,904	3,502	11,406	2,57	13,97	16,47	----	----	----

a - Valores utilizados no cálculo do respectivo ΔH^0 e ΔS^0

Tabela 2.5.6

Valores (logarítmos) das constantes de formação parciais, K, e globais, β, determinadas neste estudo e por outros investigadores, para o sistema Cu(II)-Im.

Método	t/°C	I/M	$K_a^{-1}(ImH^+)$	$K_1=\beta_1$	K_2	β_2	K_3	β_3	K_4	β_4	Ref.
pot (pH)	25	0,1 (K_2SO_4)	7,01	4,33	3,28	7,61	2,7	10,31	1,9	12,21	1
pot (pH + pCu)	25	0,1 (KNO_3)	7,00	4,16	4,06	8,22	3,44	11,67	2,50	14,16	*
pot (pH)	25	0,1 (KNO_3)	7,00	4,34	3,89	8,23	3,12	11,35	2,71	14,06	*
pot (pCu)	25	0,1 (KNO_3)	7,00	4,28	3,63	8,90	3,50	11,41	2,56	13,97	*
pot (pH)	25	0,135 (KCℓ)	7,09	4,20	3,47	7,67	2,84	10,51	2,0	12,51	2
pot (pH)	25	0,16 ($NaNO_3$)		4,33	3,54	7,87	2,82	10,69	2,03	12,72	3
pot (pH)	25	0,16	7,08	4,20	3,42	7,62	2,88	10,50	2,05	12,55	4
pot (pH)	25	0,16 (KNO_3)		4,31	3,53	7,84	2,98	10,82	2,14	12,96	5
pol.	25	0,15 (KNO_3)		----	----	10,8	----	----	----	12,6	6
pot (pH)	25	0,2 (KNO_3)	7,12	4,15	3,52	7,67	----	----	----	----	7
pot (pH)	37	0,15 ($NaClO_4$)	6,95	4,21	3,34	7,55	3,18	10,73	2,18	12,91	8
pot (pH)	37	0,15 ($NaClO_4$)	6,79	4,04	3,35	7,39	2,73	10,12	2,05	12,16	9
pot (pH)	20	0,15 ($NaClO_4$)	7,20	4,26	3,61	7,87	2,86	10,73	2,25	12,98	10
pot (pH)	25	0,25 ($NaClO_4$)		4,18	3,65	7,83	2,73	10,56	3,48	14,04	11
pot (pH)	25	3,0 ($NaClO_4$)	7,91	4,64	3,96	8,60	3,32	11,92	2,69	14,61	12
pot (pH)	25	3,0 (NaCℓ)	7,64	4,40	3,66	8,06	3,00	11,06	2,32	13,88	12
pot (pH)	25	5,0 (NaCℓ)	8,12	4,51	3,81	8,32	3,05	11,37	2,67	14,04	12

* *Determinadas neste trabalho. Outras constantes determinadas* $\beta_5 = 15,88$ ($K_5 = 1,72$) e $\beta_6 = 17,76$ ($K_6 = 1,88$)

do electrólito de suporte (anião nitrato, neste caso), desde que estas reacções laterais não sejam consideradas nos cálculos das constantes de equilíbrio. Dado que os valores das constantes de formação obtidos neste trabalho (a partir da medição de pH) não são inferiores aos resultados da literatura determinados pelo mesmo processo[1-5], a interferência do anião nitrato não explica as diferenças referidas no parágrafo anterior (ver também apêndice 5).

Valor de $pK_a(ImH^+)$. A tabela 2.5.1, ensaio B, evidencia que se obtêm resultados praticamente concordantes se se usar nos cálculos quer $pK_a(ImH^+) = 7,002$, o valor que foi determinado neste trabalho, quer $pK_a(ImH^+) = 7,01$, o valor usado por James e Williams[1] num estudo deste mesmo sistema, efectuado à mesma temperatura e força iónica (ver tabela 2.5.6). Este facto permite concluir que as discrepâncias existentes nos valores das constantes de formação determinadas neste trabalho e em[1], patentes na tabela 2.5.6, não são devidas a diferenças nos valores de $pK_a(ImH^+)$ utilizados nos dois trabalhos.

Erros experimentais. As tabelas 2.5.4 e 2.5.6 evidenciam que os valores das constantes de estabilidade determinadas com base no medição de pH e pCu, exclusivamente de pH e exclusivamente de pCu são razoavelmente concordantes entre si. Consequentemente, as diferenças entre os valores das constantes de formação determinadas neste estudo e por outros autores[1-5] não deverão ser atribuidas exclusivamente a resposta errônea dos electrodos indicadores utilizados nas determinações experimentais (ver secção 3).

Por outro lado, a tabela 2.5.1 mostra a existência de coerência interna entre os resultados obtidos em soluções com diferentes concentrações relativas e absolutas de reagentes, em termos da grandeza de cada constante de equilíbrio e respectivo desvio padrão. Este facto reduz também a possibilidade de existência de erros experimentais sistemáticos.

****

***

As constantes de formação de complexos com estequiometrias 1:5 e 1:6 determinadas no presente estudo para este sistema, $\beta_5 = 10^{15,88}$ e $\beta_6 = 10^{17,76}$ são da mesma ordem de grandeza das determinadas por Sjöberg para os mesmos equilíbrios, a 25°C e força iónica 3,0M($NaClO_4$): $\beta_5 = 10^{15,61}$, $\beta_6 = 10^{17,31}$. De referir, no entanto, que, em trabalhos mais recentes do mesmo autor[12], estas constantes de formação foram retiradas do modelo de cálculo.

Neste estudo verificou-se que, nos ensaios efectuados para $C_{LH}/C_M = 4,5$ e $pH \simeq 7,4$ (ensaio D da tabela 2.5.1 e similares), a inclusão de β_5 e β_6 melhora nitidamente a qualidade estatística dos resultados; por outro lado, utilizando, nestes mesmos ensaios, modelos alternativos que não incluiam as espécies em discussão mas incluiam, com base em resultados de Sjöberg[12], complexos ternários com anião hidróxido como segundo ligando, concretamente $\beta_{2\ 2\ -4}$ e $\beta_{2\ 2\ -6}$ (espécies ajustadas em[12]), não conduziram a resuldados satisfatórios. Com efeito, $\beta_{2\ 2\ -6}$ foi sistematicamente rejeitada; por sua vez, $\beta_{2\ 2\ -4}$ ou foi rejeitada ou a sua presença no modelo de cálculo não contribuiu para melhorar significativamente a qualidade estatística dos resultados.

Note-se, no entanto, que as condições experimentais em que foram ajustadas β_5 e β_6 não eram as mais adequadas para esse fim (C_{LH}/C_M não era suficientemente elevada); além disso, o número de ensaios em que β_5 e β_6 foram ajustadas foi muito reduzido. Consequentemente, os valores determinados para as referidas constantes (incluídos nas tabelas 2.5.2 e 2.5.6) devem ser encaradas com certa reserva.

Comparando os resultados obtidos para os parâmetros ΔH^0 e ΔS^0 com os escassos valores que existem publicados para o sistema catião cobre(II)-imidazola (tabela 2.5.7), concluiu-se que os valores de ΔH^0, obtidos a partir de dados de pH, são razoavelmente concordantes com os obtidos a partir de dados de pH e pCu e com outros valores da literatura[5, 12]. No caso de ΔS^0 a dispersão é mais acentuada.

2.5.2.2 - Espécies de carga 1+ (desprotonadas)

Equilíbrios associados às constantes globais de formação

Atendendo à sequência de cálculo utilizada no estudo do sistema, a $\beta_{1\ 1\ -2}$ poderão corresponder, alternativamente, os equilíbrios (7) e (8).

(7) $\quad Cu + LH_2 \rightleftarrows CuL + 2H \qquad \beta_{1\ 1\ -2}$

(8) $\quad Cu + LH_2 + H_2O \rightleftarrows Cu(OH)(LH) + 2H \qquad \beta_{1\ 1\ -2}$

Tabela 2.5.7

Valores de ΔH ($KJmol^{-1}$) e de ΔS ($Jmol^{-1}K^{-1}$) à temperatura de 25°C ou próximo desta, publicados para o sistema Cu(II)-Im

			$K_1=\beta_1$		K_2		β_2		K_3		β_3		K_4		β_4		
t/°C	Método	I/M	-ΔH	-ΔS	-ΔH	-ΔS	-ΔH	-ΔS	-ΔH	-ΔS	-ΔH	-ΔS	-ΔH	-ΔS	-ΔH	-ΔS	Refs.
25	pot(pH)	0 (corrig.)	29	17	---	---	63	64	---	---	123	212	---	---	88	29	11
10-50	pot(pH)	0,16(KNO_3)	30	18	23	7,5	---	---	19	8,8	---	---	13	2	---	---	5
4,5-22,5	pot(pH)	0,16($NaNO_3$)	≃9	-54	≃9	-42	---	---	≃9	-25	---	---	≃9	-13	---	---	3
25	cal	0,16(KNO_3)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	9,61	84[a]	16
25	cal	0,025	32	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	16
25	pot(pH)	0,1(KNO_3)	25	1,2	23	1,4	48	2,8	32	67	86	71	8,4[b]	-23[b]	114[b]	123[b]	c
25	pot(pH+pCu)	0,1(KNO_3)	d	d	26	12	59	36	28	32	88	67	d	d	103[b]	75[b]	c

a - Calculado a partir de ΔH[16] e ΔG[2]

b - Calculados exclusivamente a partir de β_4 a 10°C e 25°C

c - Determinado neste trabalho

d - Ver texto

Discussão dos resultados

O significado a atribuir a $\beta_{1\ 1\ -2}$ será diferente se se admitir que corresponde ao equilíbrio (7) ou se se admitir que corresponde ao equilíbrio (8). Por esta razão as duas hipóteses serão analisadas separadamente.

Hipótese A: Complexo de catião cobre(II) com os ligandos mistos anião hidróxido e imidazola (LH). Os equilíbrios (8) e (9) e (10)

(9) $\quad CuLH + H_2O \rightleftarrows Cu(OH)(LH) + H \qquad \beta^{CuLH}_{Cu(OH)(LH)}$

(10) $\quad Cu + OH + LH_2 \rightleftarrows Cu(OH)(LH) + H \qquad \beta_{(10)}$

dizem respeito à formação de um complexo ternário de catião cobre(II) com anião hidróxido e imidazola, cuja constante de formação se pode calcular:

$$\beta^{Cu}_{Cu(OH)LH} = \beta_{(10)} \cdot \beta^{-1}_{0\ 1\ -1} = \beta_{1\ 1\ -2} \cdot K^{-1}_{ag} \cdot \beta^{-1}_{0\ 1\ -1} =$$

$$= 10^{-9,655} \cdot 10^{13,854} \cdot 10^{7,002} =$$

$$= 10^{11,201}$$

Verifica-se que a constante de formação do complexo ternário $Cu(OH)Im^+$, $\log \beta^{Cu}_{Cu(OH)LH} = 11,201$, é superior à do complexo binário $CuIm_2^{2+}$, $\log \beta^{Cu}_{CuIm_2^{2+}} = 8,221$ e inferior à do complexo $Cu(OH)_2$, $\log \beta^{Cu}_{Cu(OH)_2} = 13,18$ (25^oC, I=0)[18] ou 14,92 (25^oC, I=0,5M)[19].

A formação do complexo misto $Cu(OH)Im^+$ pode considerar-se resultante da desprotonação de uma molécula de água do aquocomplexo $CuIm^{2+}$. Esta interpretação coincide com a que foi dada por Sjöberg para a formação de uma espécie com estequiometria idêntica: $\log \beta^{Cu}_{Cu(OH)Im} = 11,72$ (25^oC e I = 3,0M($NaClO_4$))[12].

Neste trabalho (25 °C, I = 0,1M(KNO_3)) obteve-se para $pK_a(CuIm^{2+})$ o valor de 6.811 (ver cálculos adiante, em hipótese B) que é concordante com o que foi determinado por Sjöberg, 7,18[12], tendo em conta as forças iónicas nos dois casos. Estes resultados indicam que, em solução aquosa, o complexo $CuIm^+$ é um ácido ligeiramente mais forte que o aquocomplexo de catião cobre(II), $pK_a(Cu^{2+}(aq.)) = 7,71$[13].

Hipótese B: Formação de um complexo binário contendo ligando heterocíclico na forma desprotonada (L). O equilíbrio (7) corresponde à formação de um complexo onde a imidazola participa na forma aniónica. Com base em dados da tabela 2.5.2 e no equilíbrio (7) calculou-se a constante de acidez do complexo CuLH = $CuIm^{2+}$:

$$K_a(CuIm^{2+}) = \beta_{1\,1\,-2} \cdot \beta^{-1}_{1\,1\,-1} = 10^{-9,655} \cdot 10^{2,844} = 10^{-6,811}$$

A constante de acidez $pK_a(CuIm^{2+}) = 6,811$ é associada, nesta hipótese, à desprotonação do ligando heterocíclico presente no complexo $CuIm^+$.

Relativamente ao ligando livre, $pK_a(Im) = 12,588$ (ver tabela 2.2.5) verifica-se, no complexo 1:1, um abaixamento no valor de pK_a de cerca de 5,8 unidades.

Este abaixamento de pK_a enquadra-se nos resultados da literatura relativos à primeira desprotonação de complexos binários de catião cobre (II), com derivados da imidazola[20-22]. De facto, para L-histidina[20, 21] e histamina[21] a redução de pK_a nos complexos 1:2 é de cerca de 3 unidades, ao passo que para 2-(2'-piridil)imidazola, no complexo 1:3, a referida redução é de 6 unidades[22].

No que diz respeito aos complexos de catião cobre(II) com L-histidina e histamina os resultados de estudos espectrofotométricos (no visível) efectuados em solução aquosa, permitiram a Sovágó e colaboradores concluir que a desprotonação ocorria no grupo pirrólico[21].

Sabe-se, também, que foram sintetizados, em meio aquoso, complexos de catião cobre(II) com imidazola desprotonada no grupo pirrólico tanto mononucleares, $Cu(ImH_{-1})_2$[16,23] e $Cu(ImH_{-1})(Im)_2Cl$[24], como polinucleares[25, 26].

Existe pois evidência experimental vária da possibilidade de desprotonação do grupo pirrólico em complexos de catião cobre(II) com imidazola ou derivados, mesmo a valores de pH relativamente baixos: 7,5-8,0[24] (pró

ximos dos das soluções onde $\beta_{1\ 1\ -2}$ foi determinada neste estudo), o que constitui um suporte desta hipótese B.

****

***

De referir que, em condições de meio muito restritas (ensaio C, da tabela 2.5.1) foi também ajustada a constante $\beta_{1\ 2\ -3}$. Esta constante correspondente à formação de uma espécie 1:2, monodesprotonada e, portanto, estequiometricamente idêntica a complexos de catião prata(I) referidos em 2.3.2.2 (Im) e em 2.4.2.2 (CIm, CMIm e CEIm); no entanto, esta espécie nunca foi detectada, anteriormente, para este sistema. O valor de $\beta_{1\ 2\ -3}$ obtido, $10^{-13,4}$ (a 25°C), é bastante impreciso. Apesar disso, a partir dele calcularam-se, por processos semelhantes aos usados para $\beta_{1\ 1\ -2}$, valores de $\beta^{Cu}_{Cu(OH)Im_2^{2+}} = 10^{14,5}$ e de $K_a(CuIm_2^{2+}) = 10^{-7,3}$. Este último valor indica que o complexo $CuIm_2^{2+}$ é um ácido de força idêntica à do aquocomplexo de catião cobre(II), $pK_a(Cu^{2+}(aq.))=7,71$[13]; por outro lado, verifica-se (ver 2.9.2, adiante) que a tendência para a formação do complexo ternário $Cu(OH)(Im)_2^{2+}$ é menor ou próxima da tendência para a formação dos complexos binários $Cu(OH)_2^{+}$ e $CuIm_2^{2+}$ (a imprecisão dos resultados obtidos não permitem tirar conclusões mais definidas). Estes resultados indicam que $\beta_{1\ 2\ -3}$ corresponde à formação de uma espécie relativamente pouco estável, o que é compatível com o facto da referida constante ter sido rejeitada na maioria dos ensaios efectuados.

****

***

Quanto à validade das diferentes hipóteses interpretativas dos dados de equilíbrio químico relativamente à composição dos complexos desprotonados, são válidas considerações análogas às formuladas a propósito dos complexos de catião prata(I) com imidazola (ver 2.3.2.2).

BIBLIOGRAFIA

1 - James e Williams, J. Chem. Soc., 2007(1961).

2 - Mickel e Andrews, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5291(1955).

3 - Nozaki, Gurd, Chen e Edsall, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2123(1957); Edsall, Felsenfeld, Goodman e Gurd, idem, 76, 3054(1954).

4 - Koltun, Dexter, Clark e Gurd, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4188(1958).

5 - Sklenskaya e Karapet'yants, Russ. J. Inorg. Chem., 11, 1102(1966).

6 - Li, White e Doody, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6219(1954).

7 - Chakravorty e Cotton, J. Phys. Chem., 67, 2878(1963).

8 - Nair, Santappa e Natarajan, J.C.S., Dalton, 8, 1312(1980).

9 - Kayali e Buthon, J. Electroanal. Chem., 104, 337(1979).

10 - Hawkins e Perrin, J. Chem. Soc., 1351(1962).

11 - Lumme e Virtanen, Acta Chem. Scand., A, 28, 1055(1974).

12 - Sjöberg, Acta Chem. Scand., 27, 3721(1973); Sjöberg, idem, A, 31, 729(1977).

13 - Sylva e Davidson, J.C.S. Dalton, 232(1979).

14 - Achenza, Ann. Chim. (Italy), 54, 240(1964).

15 - Texas Instruments,"TI programmable 58/59, Personal Programming", pág. V-35.

16 - Bauman e Wang, Inorg. Chem., 3, 368(1964).

17 - Sjöberg, Acta Chem. Scand., 26, 3400(1972).

18 - Sillén e Martell, Ed., "Stability constants of metal-ion complexes, Supplement nº 1", Special Publication nº 25, The Chemical Society, London, 1971.

19 - Nayan, Indian J. Chem., 19A, 786(1980).

20 - Morris e Martin, J.Amer. Chem. Soc., 92, 1543(1970).

21 - Sovágó, Kim e Gergely, J.C.S. Dalton, 964(1978)

22 - Boggen e Martin, Inorg. Chem., 13, 1525(1974)

23 - Jarvis e Wells, Acta Cristallogr., 3902(1972).

24 - Lundberg, Acta Chem. Scand., 26, 3902(1972).

25 - Haddad e Hendrickson, Inorg. Chem., 17, 2622(1978).

26 - Haddad, Duesler e Hendrickson, Inorg. Chem., 18, 141(1979).

2.6 - COMPLEXOS DE COBRE(II) COM 1-(2-CARBAMOILETIL)-2-ALQUILIMIDAZOLAS

Os resultados do estudo potenciométrico dos complexos de catião cobre(II) com CIm, CMIm e CEIm serão apresentados e discutidos conjuntamente, uma vez que estes sistemas apresentam afinidades de comportamento sob diversos aspectos.

As condições experimentais em que foi possível estudar o sistema cobre(II)-CMIm em solução aquosa foram mais restritas do que no caso do sistema cobre(II)-CIm, devido à formação de fase sólida em algumas situações; por razões do mesmo tipo, só foi possível efectuar o estudo do sistema cobre(II)-CEIm na presença de um grande excesso de ligando.

O estudo dos equilíbrios de complexação foi efectuado a 25°C para todos os sistemas. No caso do ligando CIm, o estudo foi repetido a 10 e 40°C, o que permitiu o cálculo dos valores dos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0 associados a cada um dos equilíbrios. Para os outros sistemas, dadas as limitações experimentais encontradas (ver 2.6.1.1) não se ampliou o estudo para estas temperaturas.

2.6.1 - Condições experimentais

As constantes de formação dos complexos foram determinadas por um processo idêntico ao descrito em 2.3.4.

2.6.1.1 - Recolha de dados experimentais

Nas tabelas 2.6.1, 2.6.2 e 2.6.3 são indicadas as condições experimentais em que foram efectuados todos os ensaios, a 25°C, relativos ao estudo dos complexos de catião cobre(II) com CIm, CMIm e CEIm, respectivamente. Com excepção da temperatura, as determinações efectuadas a 10 e 40°C para o caso de CIm, foram realizadas em condições idênticas às referidas na tabela 2.6.1.

O estudo do sistema catião cobre(II)-CIm foi efectuado para diferentes valores quer das concentrações analíticas absolutas de catião metálico e ligando, quer da sua razão, C_M/C_{LH}, quer de pH. Como uma comparação entre a tabela 2.6.2 e a tabela 2.6.1 evidencia, as condições experimentais em que se efectuou o estudo do sistema catião cobre(II)-CMIm foram menos diversificadas do que no caso de CIm, devido ao aparecimento frequente de uma fase sólida aquando da preparação das soluções. Para o ligando CEIm verificou-se uma situação do mesmo tipo, mas ainda mais acentuada. Na realidade, como mostra a tabela 2.6.3, apenas se obtiveram soluções límpidas para $C_{LH}/C_M=44$ ou seja, na presença de um enorme excesso de ligando. Mesmo nestas condições, a ordem de adição dos reagentes necessários à preparação das soluções não pôde ser arbitrária: para evitar a precipitação foi necessário adicionar o volume conveniente de nitrato de cobre(II) 0,1M a uma solução muito concentrada de ligando (pH≈10); a posterior adição de electrólito de suporte, ácido e água pôde ser efectuada por ordem arbitrária e em quantidades variáveis, sem problemas de precipitação. As soluções preparadas deste modo apresentam, inicialmente, uma cor azul muitíssimo intensa; à medida que se faz baixar o pH, por adição de ácido forte, a cor vai-se atenuando progressivamente, apresentando a pH≈5 uma tonalidade bastante clara, semelhante à dos aquocomplexos de catião cobre(II). Para se poder comparar resultados, preparam-se também, para os restantes sistemas, soluções onde o ligando existia em grande excesso (ensaio F, tabela 2.6.1, CIm e ensaio D, tabela 2.6.2, CMIm). Verificou-se que, para estes casos, o aspecto físico das soluções foi semelhante nos três sistemas e os modelos

Tabela 2.6.1

Resultados típicos, a 25°C, para complexos de Cu(II) com CIm

$pM + qLH_2 + rH \rightleftarrows M_pL_qH_{2q} + r$

r - constante de formação rejeitada

PARAMETROS FIXADOS: pK_{ag}=13,85; log $\beta_{0\ 1\ -1}$=-6,604; log $\beta_{0\ 1\ -2}$=-18,261

ENSAIO A

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (1,278-1,245)\cdot 10^{-2}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (3,581-3,114)\cdot 10^{-2}$ M	pH=5,16-4,98	13
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 2,8$	pCu=3,13-2,66	
Titulante	$C_M = 1,023\cdot 10^{-2}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pCu+pH	1	1	-1	-2,536(16)	1,3	7,97
	1	2	-2	-5,241(20)		
	1	3	-1	1,360(68)		
	1	3	-3	r		
	1	4	-3	-6,633(76)		
	1	4	-4	r		
pH	1	1	-1	-1,994(26)	3,9	13,72
	1	2	-2	r		
	1	3	-1	r		
	1	4	-3	-6,121(16)		
pCu	não se obteve convergência com nenhum modelo					

Tabela 2.6.1 (continuação)

ENSAIO B

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (1,278-1,227)\cdot 10^{-2}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (4,740-3,792)\cdot 10^{-2}$ M	pH=5,31-5,00	16
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 3,7$	pCu=3,68-2,75	
Titulante	$C_M = 0,01023$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pH+pCu	1	1	-1	-2,149(21)	132	9,71
	1	2	-2	r		
	1	3	-3	r		
	1	3	-1	1,90(18)		
	1	4	-4	r		
	1	4	-3	-5,84(16)		
pCu+pH	1	1	-1	-2,6092(68)	8,9	9,08
	1	2	-2	-5,3381(44)		
	1	3	-1	1,484(12)		
	1	4	-3	-6,711(14)		
pCu	1	1	-1	-3,014(23)	2,0	14,67
	1	2	-2	-6,391(60)		
	1	3	-1	0,07(20)		
	1	4	-3	-8,95(16)		
pH	1	1	-1	r	5,1	12,19
	1	2	-2	-4,909(46)		
	1	3	-1	-2,260(75)		
	1	4	-3	-6,048(82)		

Tabela 2.6.1 (continuação)

ENSAIO C

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = 9,973 \cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (3,850-3,080) \cdot 10^{-2}$ M	pH=6,29-6,08	17
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 3,9$	pCu=5,29-4,40	
Titulante	$C_M = 9,973 \cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pCu+pH	1	1	-1	-2,499(98)	3,4	4,69
	1	1	-2	r		
	1	2	-2	-5,275(27)		
	1	3	-3	-9,185(33)		
	1	4	-4	-13,058(12)		
pCu+pH	1	2	-2	não converge		
	1	3	-3			
	1	4	-4			
	1	4	-3			
pCu	1	1	-1	-3,08(40)	1,1	44,07
	1	2	-2	-4,679(47)		
	1	3	-3	-8,795(49)		
	1	4	-4	-11,915(87)		
pH	1	1	-1	r	1,2	22,57
	1	2	-2	-6,091(61)		
	1	3	-3	-10,055(36)		
	1	4	-4	-13,854(58)		

Tabela 2.6.1 (continuação)

ENSAIO D

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = 9,973 \cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (5,004-4,003) \cdot 10^{-2}$ M	pH=7,78-7,19	24
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 5,0$	pCu=7,62-6,14	
Titulante	$C_M = 9,973 \cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R . 10^4	χ^2
pCu+pH	1	1	-2	-8,768(16)	1,6	11,33
	1	2	-2	-5,2474(32)		
	1	2	-3	-12,6798(47)		
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-13,1049(27)		
pH+pCu	1	1	-2	-8,152(13)	0,20	20,67
	1	2	-2	-5,580(68)		
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-12,984(31)		
pH+pCu	1	2	-2	-5,1804(66)	6,9	24,67
	1	2	-3	-12,5714(43)		
	1	4	-4	-13,131(11)		
pH+pCu	1	2	-2	-5,02(11)	88	122,44
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-12,45(15)		

Tabela 2.6.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pH+pCu	1	1	-1	-0,96(10)	8,4	113,11
	1	2	-2	r		
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-12,41(12)		
pCu	1	1	-2	-8,497(75)	0,84	11,56
	1	2	-2	-5,280(29)		
	1	2	-3	r		
	1	4	-4	-13,0624		
pH	não se obteve convergência com nenhum modelo					

Tabela 2.6.1 (continuação)

ENSAIO E

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (4,987-5,984)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (3,782-3,026)\cdot 10^{-2}$ M	pH=7,15-6,95	16
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 7,6$	pCu=7,71-6,57	
Titulante	$C_M = 9,973\cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^4$	χ^2
pH+pCu	1	3	-3	-9,0064(71)	4,0	3,00
	1	4	-4	-13,3359(78)		
	1	6	-6	-22,6282(96)		
pH+pCu	1	3	-3	-8,987(38)	4,0	3,00
	1	4	-4	-13,38(10)		
	1	5	-5	-18,79(87)		
	1	6	-6	-22,663(74)		
pH+pCu	1	2	-2	-5,85(59)	4,0	5,33
	1	3	-3	-9,070(95)		
	1	4	-4	-13,304(43)		
	1	6	-6	-22,641(20)		
pCu	1	3	-3	-9,104(15)	1,7	35,20
	1	4	-4	-13,850(25)		
	1	5	-5	-18,397(45)		
	1	6	-6	r		

Tabela 2.6.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^4$	χ^2
pCu	1	3	-3	-9,070(20)	2,1	27,47
	1	4	-4	-13,398(15)		
	1	6	-6	-22,848(65)		
pH	1	3	-3	não converge		
	1	4	-4			
	1	6	-6			

Tabela 2.6.1 (continuação)

ENSAIO F

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (3,088-2,470)\cdot 10^{-3}$		
Titulado	$C_{LH} = (6,477-4,982)\cdot 10^{-2}$ M	pH=5,83-4,99	19
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 21$	pCu=7,10-4,66	
Titulante	$C_H = 1,000\cdot 10^{-1}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pCu+pH	1	6	-6	r	19	8,53
	1	6	-5	-16,371(78)		
	1	6	-4	-10,232(73)		
	1	6	-3	-4,82(12)		
	1	6	-2	-0,01(28)		
	1	6	-1	4,93(17)		
pCu	não se obteve convergência com nenhum modelo					
pH	1	6	-5	-17,048(48)	2,8	31,84
	1	6	-4	-11,58(20)		
	1	6	-3	-5,662(62)		
	1	6	-2	-0,80(18)		

Tabela 2.6.2

Resultados típicos, a 25°C, para complexos de Cu(II) com CMIm

$pM+qLH_2+rH \rightleftarrows M_pL_qH_{2q+r}$

r - constante de formação rejeitada

PARAMETROS FIXADOS: $pK_{ag}=13,85$; $\log \beta_{0\ 1\ -1}=-7,560$; $\log \beta_{0\ 1\ -2}=-19,686$

ENSAIO A

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (3,088-2,470)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (1,170-1,095)\cdot 10^{-2}$ M	pH=5,81-5,76	19
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 3,9$	pCu=2,74-2,77	
Titulante	$C_H = 2,000\cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^3	χ^2
pH+pCu	1	0	-1	7,49 (fixo)[1]	2,7	24,26
	1	4	-4	-15,658(47)		
	1	4	-3	r		
	1	4	-2	r		
	1	4	-1	2,719(19)		
	1	4	0	7,50(15)		
pH+pCu	1	0	-1	7,49 (fixo)[1]	2,7	23,14
	1	4	-3	-9,581(48)		
	1	4	-2	r		
	1	4	-1	2,634(33)		
	1	4	0	7,77(10)		

Tabela 2.6.2 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^3	χ^2
pH+pCu	1	0	-1	7,49(fixo)[1]	2,8	13,88
	1	4	-2	-3,329(48)		
	1	4	-1	2,18(18)		
	1	4	0	8,057(75)		
pH+pCu	1	1	-1	-3,9820(40)	3,8	18,09
	1	2	-2	r		
	1	3	-3	-12,695(28)		
	1	4	-4	r		
pH+pCu	1	4	-2	r		
	1	4	-1	2,977(27)	13	37,46
	1	4	0	r		
	1	1	-2	r		
	2	2	-4	r		
	2	4	-6	r		
pH+pCu	1	4	-3	-9,534(46)	2,7	18,93
	1	4	-2	r		
	1	4	-1	2,686(46)		
	1	4	0	7,822(97)		
pH+pCu	1	4	-3	-9,814(17)	3,4	12,47
	1	4	-2	r		
	1	4	-1	2,804(11)		
pH+pCu	1	4	-2	-3,724(19)	3,9	12,47
	1	4	-1	2,762(15)		

Tabela 2.6.2 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^3$	χ^2
pCu	1	4	-2	não converge		
	1	4	-1			
pCu	1	4	-2	não converge		
pH	1	0	-1	7,49 (fixo)[1]	0,87	23,70
	1	4	-3	r		
	1	4	-2	-3,6793(35)		
	1	4	-1	2,219(43)		
pH	1	4	-2	-3,6888(55)	0,65	16,44
	1	4	-1	2,155(70)		
	1	4	0	r		

Tabela 2.6.2 (continuação)

ENSAIO B

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (2,059-1,647)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (1,173-0,9384)\cdot 10^{-2}$ M	pH=5,98-5,85	29
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 5,7$	pCu=3,05-3,03	
Titulante	$C_H = 2,000\cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^3$	χ^2
pH+pCu	1	4	-3	-10,37(14)	1,6	11,67
	1	4	-2	-3,930(91)		
	1	4	-1	2,636(13)		
pH+pCu	1	4	-4	-16,692(97)	1,2	8,56
	1	4	-3	r		
	1	4	-2	-3,800(29)		
	1	4	-1	2,6670(75)		
pCu	1	4	-2	4,03(17)	0,77	25,18
	1	4	-1	-0,33(41)		
pCu	1	4	-1	2,4094(81)	1,0	43,85
pH	1	4	-3	r	0,094	11,50
	1	4	-2	-3,73028(94)		
	1	4	-1	2,4238(77)		
pH	1	4	-2	-3,61680(57)	0,12	14,48
	1	4	-1	2,5831(53)		
	1	4	0	r		

Tabela 2.6.2 (continuação)

ENSAIO C

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (2,045-1,842)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (1,200-0,9600)\cdot 10^{-2}$ M	pH=6,03-5,75	15
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 6,0$	pCu=3,15-2,68	
Titulante	$C_M = 1,029\cdot 10^{-2}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^3$	χ^2
pH+pCu	1	2	-1	-1,893(23)	5,5	7,80
	1	4	-3	r		
	1	4	-2	-3,893		
pH+pCu	1	2	-1	-1,850(12)	5,7	7,80
	1	3	-1	r		
	1	4	-2	-3,893(23)		
	2	2	-4	r		
	2	4	-6	r		
pH+pCu	1	2	-2	r	67	31,62
	1	3	-3	-11,985(57)		
	1	4	-4	r		
pH+pCu	1	4	-4	r	10	5,67
	1	4	-3	r		
	1	4	-2	-3,416(24)		
	1	4	-1	2,805(48)		

Tabela 2.6.2 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^3$	χ^2
pCu	1	2	-1	r	3,2	9,22
	1	3	-1	r		
	1	4	-1	2,676(20)		
pCu	1	2	-1	-1,77(12)	1,4	23,44
	1	4	-2	-4,11(41)		
pH	1	2	-1	-1,7140(65)	0,77	5,60
	1	3	-1	r		
	1	4	-2	-4,1466(91)		

Tabela 2.6.2 (continuação)

ENSAIO D

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (3,088-2,470)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (5,941-4,753)\cdot 10^{-2}$ M	pH=7,33-6,30	38
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 19,2$	pCu=7,98-4,91	
Titulante	$C_H = 1,000\cdot 10^{-1}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^3	χ^2
pH+pCu	1	6	-6	-29,49(16)	1,6	12,04
	1	6	-5	-22,15(38)		
	1	6	-4	-14,54(18)		
	1	6	-3	-8,17(67)		
	1	6	-2	-1,44(53)		
	1	6	-1	4,3(2,2)		
	1	6	0	10,4(1,2)		
pH+pCu	1	6	-5	-21,7383(71)	1,6	5,54
	1	6	-4	-15,060(34)		
	1	6	-3	-7,734(12)		
	1	6	-2	r		
	1	6	-1	4,764(21)		
	1	6	0	r		
pH+pCu[a]	1	6	-6	-29,77(17)	1,1	4,33
	1	6	-5	-21,776(77)		
	1	6	-4	-14,96(17)		
	1	6	-3	-7,606(38)		
	1	6	-2	r		
	1	6	-1	r		
	1	6	0	r		

Tabela 2.6.2 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^3	χ^2
pH+pCu[b]	1	6	-6	r	1,9	9,33
	1	6	-5	-21,678(38)		
	1	6	-4	-15,03(12)		
	1	6	-3	-7,732(23)		
	1	6	-2	r		
	1	6	-1	-4,802(26)		
	1	6	0	r		
pCu	1	6	-5	-21,715(33)	0,28	112,11
	1	6	-4	-15,21(12)		
	1	6	-3	-7,582(12)		
	1	6	-2	r		
	1	6	-1	4,590(16)		
	1	6	0	r		
pH	1	6	-6	-30,557(30)	0,14	34,86
	1	6	-5	r		
	1	6	-4	-15,749(36)		
	1	6	-3	-9,562(20)		
	1	6	-2	-2,581(40)		

a - Nº de pontos: 19 ; pH: 7,33-6,91 ; pCu: 7,98-6,82

b - Nº de pontos: 19 ; pH: 6,91-6,30 ; pCu: 6,82-4,91

Tabela 2.6.3

Resultados típicos, a 25°C, para complexos de Cu(II) com CEIm

$pM + qLH_2 + rH \rightleftarrows M_pL_qH_{2q} + r$

r - constante de formação rejeitada

PARAMETROS FIXADOS: pK_a=13,85; log $\beta_{0\ 1\ -1}$=-7,517; log $\beta_{0\ 1\ -2}$=-19,728

ENSAIO	CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS	CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
Titulado	$C_M = (2,059-1,372)\cdot 10^{-3}$ M $C_{LH} = (8,967-5,978)\cdot 10^{-2}$ M $C_{LH_0}/C_{M_0} = 44$	pH=6,94-5,90 pCu=6,66-3,57	30
Titulante	$C_H = 1,000\cdot 10^{1}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^3	χ^2
pH+pCu	1	6	-6	-30,06(11)	2,8	3,87
	1	6	-5	-23,62(60)		
	1	6	-4	-15,893(42)		
	1	6	-2	-3,422(49)		
	1	6	0	8,219(94)		
pH+pCu	1	6	-6	-29,983(18)	2,8	3,71
	1	6	-4	-15,864(10)		
	1	6	-2	-3,439(42)		
	1	6	0	8,232(89)		

Tabela 2.6.3 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^3	χ^2
pH+pCu	1	6	-5	-22,693(24)	2,7	10,66
	1	6	-4	-17,5(1,8)		
	1	6	-3	-9,455(52)		
	1	6	-2	r		
	1	6	-1	2,04(36)		
	1	6	0	8,25(14)		
pH+pCu	1	6	-5	-22,821(22)	3,6	11,79
	1	6	-4	-16,088(33)		
	1	6	-3	r		
	1	6	-2	-3,392(44)		
pH+pCu	1	6	-5	-22,827(20)	3,1	4,19
	1	6	-4	-16,072(29)		
	1	6	-2	-3,329(39)		
	1	6	0	8,18(11)		
pCu	1	6	-5	-23,54(11)	0,90	100,68
	1	6	-4	r		
	1	6	-3	-9,246(16)		
	1	6	-2	r		
	1	6	0	8,164(55)		
pH	1	6	-6	não converge		
	1	6	-5			
	1	6	-4			
	1	6	-2			
pH	1	6	-5	-23,21(19)	2,0	75,48
	1	6	-4	-16,99(20)		
	1	6	-2	-3,61(19)		

para os quais se obteve melhor qualidade estatística dos resultados foram também semelhante em todos os casos.

Para os complexos de CMIm e CEIm não se efectuou o estudo a 40 e a 10°C. Tomou-se essa decisão após se ter verificado fraca reprodutibilidade nos resultados obtidos a 40°C e, em menor extensão, também a 10°C, aquando do estudo dos complexos de catião cobre(II) com Im, e CIm (por motivos discutidos em 2.5.2.1, a propósito dos complexos de Im e na parte 3); seria de esperar dificuldades do mesmo tipo no caso dos referidos sistemas, agravadas ainda por problemas na obtenção de soluções límpidas, acima referidos, e pela própria complexidade dos sistemas (analisada na discussão que se segue).

2.6.1.2 - Modelos de cálculo analisados

Os modelos de cálculo analisados incluíram as espécies com estequeometrias idênticas às referidas em 2.5.1.2, a propósito do sistema catião cobre(II)-imidazola e ainda espécies protonadas do tipo, CuL_qH_{2q+r} $(-q<r<0)$.

À semelhança do que se fez para o sistema catião cobre(II)-Im, e pelas razões referidas em 2.5.1.2, nos três sistemas estudados foram introduzidas, nos modelos de cálculo, as constantes $\beta_{2\ 2\ -4}$ e $\beta_{2\ 4\ -6}$, correspondentes à formação de complexos binucleares com ligandos mistos, contendo anião hidróxido como segundo ligando. No entanto, as referidas constantes foram sistematicamente rejeitadas.

Na tabela 2.6.1 (CIm), 2.6.2 (CMIm) e 2.6.3 (CEIm) são apresentados resultados típicos obtidos, a 25°C, nas diferentes séries de ensaios efectuados, com os modelos de cálculo que se mostraram mais correctos na interpretação dos dados experimentais.

Como mostra uma comparação das tabelas 2.6.1, 2.6.2 e 2.6.3, a qualidade estatística dos resultados obtidos para os complexos de CMIm e CEIm é inferior (valores do factor R superiores) à dos complexos de CIm. Este comportamento é provavelmente o reflexo das limitações de ordem experimental na preparação de soluções de catião cobre(II) e CMIm ou CEIm, referidas em 2.6.1.1, bem como da complexidade destes sistemas, que será discutida em 2.6.2, a seguir.

2.6.2 - Resultados e sua discussão

Na apresentação e discussão dos resultados obtidos para as constantes de formação dos complexos de catião cobre(II) com CIm, CMIm e CEIm seguiram-se procedimentos idênticos aos usados nos capítulos anteriores, referidos em 2.3.2 (a propósito do sistema catião prata(I)-imidazola).

Na tabela 2.6.4 apresentam-se os valores das constantes globais de formação determinadas a 10, 25 e 40°C, para os complexos de CIm, com base na medição de pCu e pH. Nas tabelas 2.6.5 (CIm), 2.6.6 (CMIm) e 2.6.7 (CEIm) apresentam-se os valores das constantes globais determinadas, a 25°C, com base em dados de pH, de pCu e de pH e pCu.

Nos casos em que se dispunha de dados suficientes procedeu-se ao cálculo das funções termodinâmicas ΔH^0 e ΔS^0 associadas a cada um dos equilíbrios, usando, para tal, o processo descrito no apêndice 3. Os valores de ΔH^0 e ΔS^0 calculados para os equilíbrios cujo coeficiente de correlação dos dados experimentais relativamente à recta $\log \beta = f(\frac{1}{T})$ é superior a 0,8, são apresentados aquando da discussão dos resultados, nas tabelas 2.6.11 e 2.6.13.

A partir dos resultados finais obtidos a 25°C para o sistema catião cobre(II)-CIm (tabela 2.6.4) elaboraram-se, pelo processo descrito no apêndice 4, diagramas de distribuição a pH constante e a pLH constante. Os referidos diagramas são apresentados na figura 2.6.1. Não se apresentam os diagramas de distribuição para os complexos de CMIm e de CEIm, devido às condições de meio restritas a que o estudo destes sistemas foi efectuado.

A composição das soluções utilizadas nos ensaios em que foi obtida cada uma das constantes globais de formação, $\beta_{p\,q\,r}$, pode ler-se nas tabelas 2.6.1 (CIm), 2.6.2 (CMIm) e 2.6.3 (CEIm).

2.6.2.1 - Espécies de carga 2+

Os equilíbrios associados às constantes $\beta_{p\,q\,r}$, com p=1, q=1,...,6 e r=-q são estequeometricamente análogos aos apresentados para o sistema catião cobre(II)-Im (ver 2.5.2.1, equilíbrios 1-6).

Os valores das constantes de formação K_q e β_q, obtidos, a 25°C, para o sistema catião cobre(II)-CIm, com base na medição de pCu, de pH e de pCu e pH são apresentados na tabela 2.6.8. Para os ligandos CMIm e CEIm os re-

Tabela 2.6.4

Valores (logaritmos) de constantes de formação obtidos a 10, 25 e 40°C, I = 0,1M (KNO_3), por medição de pH e pCu correspondentes aos equilíbrios $\beta_{p\,q\,r} = \dfrac{|Cu_pL_qH_{2q}+r|}{|Cu|^p|LH_2|^q|H|^r}$, sendo $LH_2 = CImH^+$

Parâmetros fixos: $pK_{ag} = \begin{cases} 14,35\ (10^\circ C) \\ 13,85\ (25^\circ C) \\ 13,38\ (40^\circ C) \end{cases}$; Protólise de LH_2^+ : $pK_{a_1} = \begin{cases} 6,921 \\ 6,604 \\ 6,366 \end{cases}$; $pK_{a_2} = \begin{cases} 12,340\ (10^\circ C) \\ 11,657\ (25^\circ C) \\ 11,364\ (40^\circ C) \end{cases}$

$t/^\circ C$	$\beta_{1\,1\,-2}$	$\beta_{1\,1\,-1}$	$\beta_{1\,2\,-3}$	$\beta_{1\,2\,-2}$	$\beta_{1\,3\,-3}$	$\beta_{1\,4\,-4}$	$\beta_{1\,6\,-6}$
10	-9,124(36)	----	-13,5279(87)	-5,599(17)	-9,6346(62)	-14,551(11)	-24,484(27)
25	-8,6044(88)	-2,5966(34)	-12,7054(44)	-5,2596(20)	-9,3882(23)	-13,1538(22)	-22,6137(69)
40	-8,667(29)	----	-13,8252(69)	-5,537(15)	-9,3741(46)	-14,355(32)	-22,433(24)

Tabela 2.6.5

Valores (logaritmos) de constantes de formação, a 25°C e I = 0,1M (KNO_3), correspondentes a equilíbrios do tipo:

$$\beta_{p\,q\,r} = \frac{|Cu_p L_q H_{2q+r}|}{|Cu|^p |LH_2|^q |H|^r}$$, sendo $LH_2 = CImH^+$

Parâmetros fixos: $pK_{ag} = 13,85$; Protólise de LH_2^+ $pK_{a_1} = 6,604$, $pK_{a_2} = 11,657$

Medição de	$\beta_{1\,1\,-2}$	$\beta_{1\,1\,-1}$	$\beta_{1\,2\,-3}$	$\beta_{1\,2\,-2}$	$\beta_{1\,3\,-1}$	$\beta_{1\,3\,-3}$	$\beta_{1\,4\,-4}$	$\beta_{1\,4\,-3}$
pCu+pH	-8,6044(88)	-2,5966(34)	-12,7054(44)	-5,2596(20)	-1,1886(19)	-9,3882(23)	-13,1538(22)	- 6,6890(93)
pCu	-7,7012(42)	-2,997(22)	--------	-5,213(11)	-------	-9,1726(61)	-13,4512(45)	-------
pH	-------	-2,1476(97)	--------	-5,8852(75)	-1,523(68)	-9,9577(61)	-13,7515(83)	-5,7449(67)

Medição de	$\beta_{1\,5\,-5}$	$\beta_{1\,6\,-6}$	$\beta_{1\,6\,-5}$	$\beta_{1\,6\,-4}$	$\beta_{1\,6\,-3}$	$\beta_{1\,6\,-2}$	$\beta_{1\,6\,-1}$
pCu+pH	-18,390(13)	-22,6137(69)	-16,411(14)	-10,367(39)	-4,780(77)	-0,01(20)	4,91(13)
pCu	-18,369(25)	-22,871(42)	-------	-------	------	-----	-----
pH	-------	-------	-17,032(84)	-11,58(20)	5,662(62)	-0,80(18)	-----

Tabela 2.6.6

Valores (logaritmos) de constantes de formação, a 25°C e I = 0,1M (KNO_3), correspondentes a equilíbrios do tipo:

$$\beta_{p\ q\ q+r} = \frac{|Cu_pL_qH_{2q+r}|}{|Cu|^p|LH_2|^q|H|^r}$$, sendo LH_2 = $CMImH^+$

Parâmetros fixos: pK_{ag} = 13,85; Protólise de LH_2^+ : pK_{a_1} = 7,560 , pK_{a_2} = 12,126

Medição de	$\beta_{1\ 2\ -1}$	$\beta_{1\ 4\ -3}$	$\beta_{1\ 4\ -2}$	$\beta_{1\ 4\ -1}$
pH+pCu	-1,8506(87)	-9,845(16)	-3,4927(37)	2,6160(42)
pCu	-1,75(12)	-------	-3,97(40)	2,4418(72)
pH	-1,6430(65)	-9,95787(90)	-3,73184(82)	2,6923(36)

Medição de	$\beta_{1\ 6\ -6}$	$\beta_{1\ 6\ -5}$	$\beta_{1\ 6\ -4}$	$\beta_{1\ 6\ -3}$	$\beta_{1\ 6\ -2}$	$\beta_{1\ 6\ -1}$	$\beta_{1\ 6\ 0}$
pH+pCu	-29,6377(95)	-21,8272(83)	-14,674(13)	-7,7579(88)	-1,559(33)	4,724(14)	10,353(44)
pCu	-30,19(22)	-21,988(11)	-14,5595(57)	-7,8663(57)	-1,4218(99)	4,594(17)	-------
pH	-30,281(19)	-22,810(53)	-16,018(19)	-9,517(16)	-2,338(40)	-------	-------

Tabela 2.6.7

Valores (logaritmos) de constantes de formação, a 25°C e I = 0,1M (KNO_3), correspondentes a equilíbrios do tipo

$$\beta_{p\ q\ r} = \frac{|Cu_p L_q H_{2q+r}|}{|Cu|^p |LH_2|^q |H|^r}, \text{ sendo } LH_2 = CEImH^+$$

Parâmetros fixos:

pK_{ag} = 13,85; Protólises de LH_2^+: pK_{a_1} = 7,517; pK_{a_2} = 12,211

Medição de	$\beta_{1\ 6\ -6}$	$\beta_{1\ 6\ -5}$	$\beta_{1\ 6\ -4}$	$\beta_{1\ 6\ -2}$	$\beta_{1\ 6\ 0}$
pH+pCu	-29,983(18)	-22,565(37)	-15,616(19)	-3,031(21)	8,720(41)
pCu	-------	-------	-15,670(11)	-2,6456(84)	-------
pH	-------	-22,892(81)	-16,99(20)	-3,462(86)	-------

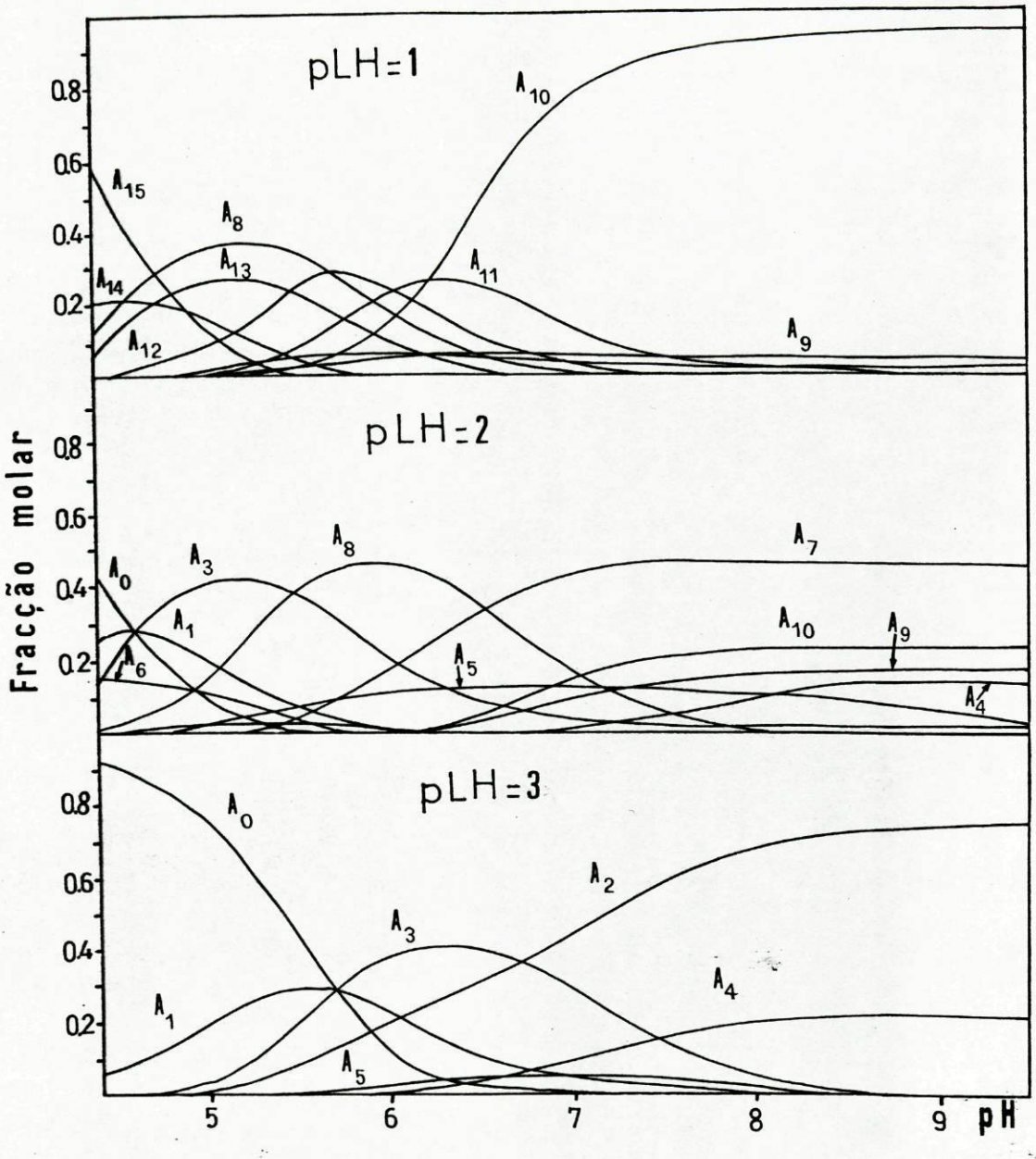


Figura 2.6.1.a - Diagramas de distribuição do sistema catião cobre (II)-CIm à pLH constante: $A_0=Cu(II)$; $A_1=CuLH$; $A_2=CuL$; $A_3=CuL_2H_2$; $A_4=CuL_2H$; $A_5=CuL_3H_3$; $A_6=CuL_3H_5$; $A_7=CuL_4H_4$; $A_8=CuL_4H_5$; $A_9=CuL_5H_5$; $A_{10}=CuL_6H_6$; $A_{11}=CuL_6H_7$; $A_{12}=CuL_6H_8$; $A_{13}=CuL_6H_9$; $A_{14}=CuL_6H_{10}$; $A_{15}=CuL_6H_{11}$

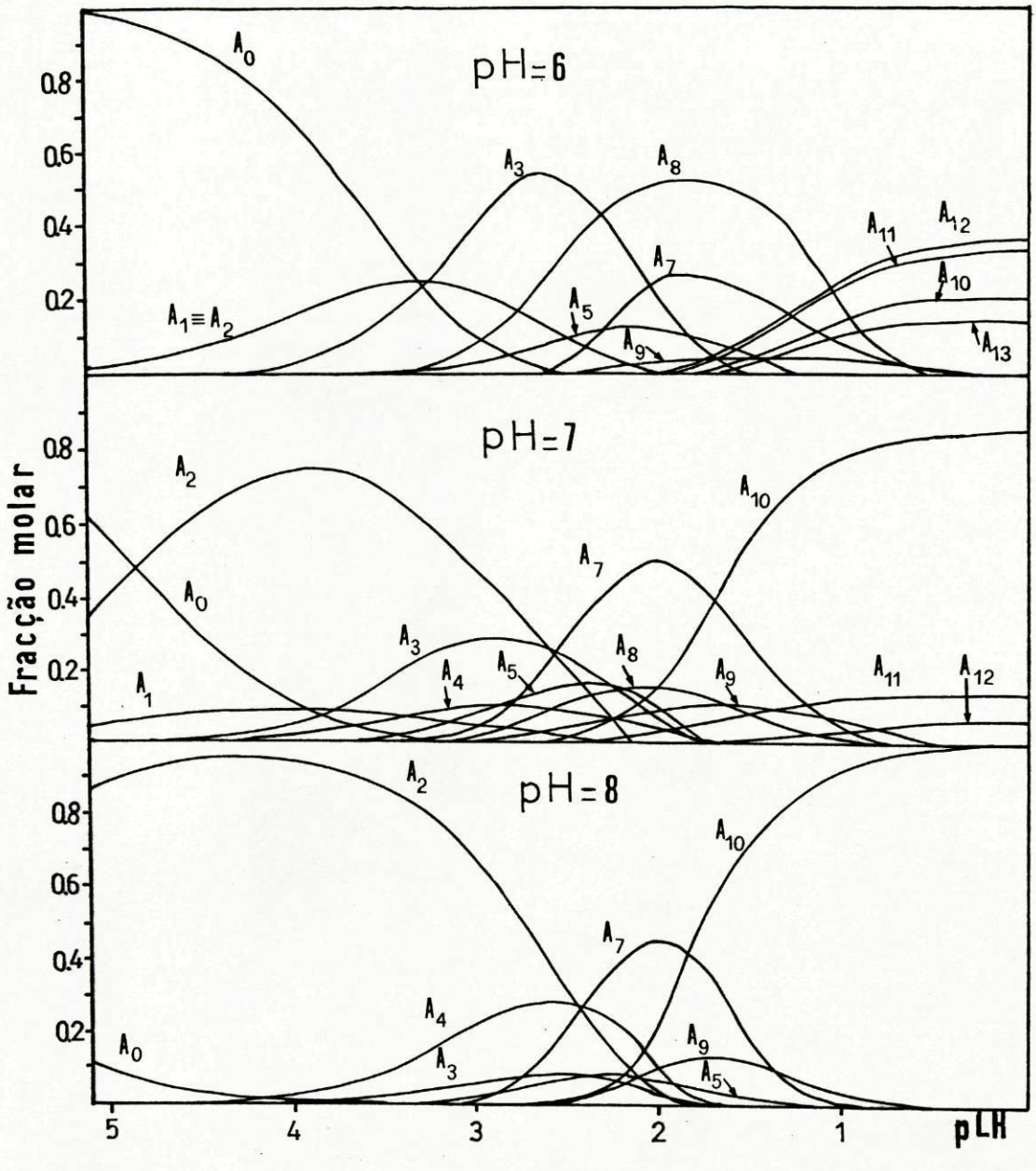


Figura 2.6.1.b - Diagramas de distribuição dos complexos de CIm,LH, a pH constante: $A_0=Cu(II)$; $A_1=CuLH$; $A_2=CuL$; $A_3=CuL_2H_2$; $A_4=CuL_2H$; $A_5=CuL_3H_3$; $A_6=CuL_3H_5$; $A_7=CuL_4H_4$; $A_8=CuL_4H_5$; $A_9=CuL_5H_5$; $A_{10}=CuL_6H_6$; $A_{11}=CuL_6H_7$; $A_{12}=CuL_6H_8$; $A_{13}=CuL_6H_9$.

Tabela 2.6.8

Valores (logarítmos) das constantes de formação parciais, K, e globais, β, a 25°C e I = 0,1M(KNO_3), para o sistema Cu(II) - CIm

Medição de	$K_1 = \beta_1$	K_2	β_2	K_3	β_3	K_4	β_4	K_5	β_5	K_6	β_6
pH + pCu	4,008	3,941	7,949	2,476	10,425	2,838	13,263	1,369	14,632	2,380	17,012
pCu	3,607	4,389	7,996	2,644	10,640	2,326	12,966	1,687	14,653	2,102	16,755
pH	4,457	2,866	7,323	2,532	9,855	2,811	12,666	----	----	----	----

sultados obtidos permitem apenas conhecer o valor de log β_6, igual a 15,76 e 15,12, respectivamente.

Comparando os resultados obtidos a partir da medição simultânea de pH e pCu com os baseados exclusivamente na medição de uma única variável constata-se que as diferenças são bastantes maiores no caso da medição de pH do que no caso da medição de pCu e, de um modo geral, superiores às encontradas no sistema catião cobre(II)-Im (ver tabela 2.6.9). Este facto poderá ser devido a limitações do processo de cálculo, provocadas pelo complexidade do sistema e, ou, ser sintomático da existência em solução de outras espécies que não foram incluídas nos modelos de cálculo (ver, também na parte 3, as considerações feitas acerca do funcionamento dos eléctrodos selectivos de catião cobre(II)). De referir que, além dos apresentados nas tabelas 2.6.1 a 2.6.3, foram analisados diversos outros modelos que se revelaram não satisfatórios.

Poder coordenador dos ligandos CIm, CMIm e CEIm; análise comparativa. Na tabela 2.6.10 coligiram-se constantes globais de formação, a 25°C, de complexos de catião cobre(II) com imidazola, 1-(2-carbamoeletil)alquilimidazolas e outros derivados da imidazola com substituintes alquilicos e vinílicos nas posições 1, 2 e 4 previamente estudados[2-8], conjuntamente com os valores de $pK_a(LH_2^+)$ dos ligandos.

Verifica-se que, relativamente à imidazola, a introdução de um substituinte alquilo na posição 1 não afecta apreciavelmente nem a basicidade do ligando nem a estabilidade dos complexos de catião cobre(II); por sua vez, a presença do substituinte 2-carbomoiletilo na mesma posição provoca um abaixamento da basicidade e também, embora de modo menos acentuado, do poder coordenador do $\geqslant N(3)$ do anel imidazólico.

A introdução do substituinte metilo, na posição 2, ou mesmo na posição 4 do anel imidazólico, embora aumente gradualmente a basicidade reduz o poder coordenador do $\geqslant N(3)$ relativamente ao catião cabre(II); este efeito é também evidente nos valores de β_6 obtidos para os sistemas CIm, CMIm e CEIm (tabela 2.6.10).

A redução do poder complexante dos derivados da imidazola é frequentemente explicado em termos da redução das propriedades aceitadoras π do anel imidazólico, devida aos efeitos hiperconjugativo e indutivo dos grupos alquilo, sendo ainda de considerar a possibilidade de existência de impedimentos estéricos por parte dos mesmos grupos, principalmente nos complexos com números de coordenação mais elevados.

Tabela 2.6.9

Valores (logaritmos) das constantes globais de formação determinadas, a 25°C, para os sistemas Cu(II)-CIm e Cu(II)-Im

Medição de	Ligando	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
pH+pCu	CIm	4,01	7,95	10,43	13,26	14,63	17,01
	Im	4,16	8,22	11,67	14,16	15,88	17,76
pCu	CIm	3,61	8,00	10,64	12,97	14,65	16,76
	Im	4,28	7,90	11,41	13,97	---	---
pH	CIm	4,46	7,32	9,89	12,67	---	---
	Im	4,34	8,23	11,35	14,06	---	---

Tabela 2.6.10

Valores (logarítmos) das constantes globais de formação de complexos de catião cobre(II) com imidazola e outros ligandos derivados desta, determinados a 25°C.

Método	Ligando (LH)	$\underline{I}/M$	$pK_a(LH_2^+)$	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	Refª
pot (pH)	Im	0,16	6,97	4,33	7,87	10,69	12,72	---	---	2
pot (pH + pCu)	Im	0,1	7,00	4,16	8,22	11,67	14,16	15,88	17,76	a
pot (pH)	1-MIm[b]	0,5	7,2	4,30	7,94	10,96	13,33	14,93	---	3
pot (pH)	1-MIm[b]	0,15	7,21	4,22	7,76	10,65	12,86	---	---	4
pot (pH)	P-1-VIm[c]	0,1	---	---	---	---	12,76	---	---	5
pot (pH)	1-BIm[d]	0,5	7,2	4,40	8,07	11,17	13,63	---	---	6
pot (pH + pCu)	CIm	0,1	6,60	4,01	7,95	10,43	13,26	14,63	17,01	a
pot (pH)	2-MIm[e]	0,5	8,05	3,35	6,38	9,23	11,92	14,45	---	7
pot (pH)	4-MIm[f]	0,15-0,16	7,69	4,13	7,62	10,49	12,45	---	---	8
pot (pH + pCu)	CMIm	0,1	7,56	---	---	---	---	---	15,72	a
pot (pH + pCu)	CEIm	0,1	7,52	---	---	---	---	---	15,12	a

a - Determinados neste trabalho; b - 1-Metilimidazola; c - Poli-1-vinilimidazola; d - 1-Butilimidazola; e - 2-Metilimidazola; f - 4-Metilimidazola.

É interessante notar a influência dos substituintes na estabilidade relativa das ligações do catião cobre(II) ao anel imidazólico. Verifica-se que, comparativamente com o ligando não substituído, Im, em que os valores de K_q descrevem regularmente à medida que q aumenta, a presença do substituinte 2-carbamoiletilo na posição 1 provoca uma alteração no modo de variação de K_q com o número de coordenação diferente e em certa medida oposta, à provocada pelos substituintes alquilo. De facto, a tabela 2.6.10 e, de modo mais claro, a figura 2.9.1 (adiante) evidenciam que no caso de CIm a variação de K_q com n é bastante irregular, sendo K_4 e K_6 apreciavelmente mais elevadas do que K_3 e K_5, respectivamente; no caso de 2-MIm[7], pelo contrário, a função $\log K_q = f(q)$ é aproximadamente linear, mas o declive é muito menor do que no caso de Im; no caso de 1-MIm[3], 1-BIm[6] e 4-MIm[8] o comportamento é intermédio entre o verificado para a Im e para 2-MIm[7]. Este aspecto será de novo abordado em 2.9.1.

Na tabela 2.6.11 apresentam-se os valores dos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0, referentes a equilíbrios em discussão, que puderam ser obtidos de acordo com o critério definido anteriormente.

Na tabela 2.6.12 apresentam-se, para comparação, os valores de ΔH^0 e de ΔS^0 obtidos para Im e CIm. Analisando comparativamente os valores de ΔH^0 associados a equilíbrios semelhantes verifica-se que estes são da mesma ordem de grandeza nos dois sistemas, sugerindo que as ligações catião cobre(II)-ligando são idênticas nos dois sistemas (coordenação pelo $\geqslant$N(3) do anel imidazólico). Os valores de ΔS^0 também não diferem muito nos dois sistemas.

2.6.2.2 - Espécies de carga 1+ (desprotonação)

Só para o ligando CIm foram ajustadas constantes globais de formação, associadas a equilíbrios de desprotonação (nos restantes ligandos não foi possível efectuar ensaios em condições experimentais semelhantes devido a problemas de precipitação). Concretamente foram determinadas $\beta_{1\ 1\ -2}$ e $\beta_{1\ 2\ -3}$, cujos valores são apresentados nas tabelas 2.6.4 e 2.6.5.

Os equilíbrios associados à constante $\beta_{1\ 1\ -2}$ são estequiometricamente análogos aos apresentados em 2.5.2.2 (relativamente a complexos de Im). Os equilíbrios associados a $\beta_{1\ 2\ -3}$ são do mesmo tipo, pelo que não serão expressamente equacionados.

Nos cálculos e na análise dos resultados seguir-se-á um processo idêntico ao usado para os sistemas referidos nos capítulos anteriores e,

Tabela 2.6.11

Valores (logaritmos) de constantes de formação, a diferentes temperaturas, para o sistema Cu(II)-CIm e respectivos valores (médios), a 25°C, de ΔH^0 e ΔS^0. R é o coeficiente de correlação de ajuste[9].

t/°C	β_2	β_3	β_4	β_6
10	8,243	11,128	13,133	17,042
25	7,949	10,425	13,263	17,012
40	7,195	9,724	11,109	15,763
$-\Delta H^0$ $KJmol^{-1}$	35	79	112	71
$-\Delta S^0$ $Jmol^{-1}K^{-1}$	-34	67	138	-79
R	0,9995	0,9996	0,8216	0,8618

Tabela 2.6.12

Valores das constantes globais de formação dos complexos $CuL_2H_2^{2+}$, $CuL_3H_3^{2+}$ e $CuL_4H_4^{2+}$ e respectivos valores de $\Delta H^0 (KJmol^{-1})$ e $\Delta S^0 (Jmol^{-1}K^{-1})$. Comparação dos resultados obtidos a 25°C, com base na medição de pH+pCu.

Ligando LH	Im	CIm		Im	CIm		Im	CIm
log β_2	8,328	7,949	log β_3	11,712	10,425	log β_4	14,163	13,263
$-\Delta H^0$	59	35	$-\Delta H^0$	87	79	$-\Delta H^0$	103	112
$-\Delta S^0$	34	-34	$-\Delta S^0$	235	67	$-\Delta S^0$	75	138

particularmente no sistema catião cobre(II)-Im (ver 2.5.2.2), dado que neste último e no sistema em análise foi usada a mesma sequência de cálculo (ver 4.2.1.6).

Hipótese A:;Formação de complexos com os ligandos mistos anião hidróxido e 1-(2-carbamoiletil)imidazola(LH). Admitindo, por hipótese, a formação dos complexos mistos $Cu(OH)CIm^{+}$ e $Cu(OH)CIm_2^{+}$ determinaram-se as respectivas constantes de formação. Os resultados obtidos a 10, 25 e 40°C, bem como os valores dos respectivos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0, associados a cada um dos equilíbrios, são apresentados na tabela 2.6.13.

Analisando os resultados obtidos a 25°C verifica-se, tal como no caso da imidazola, que os valores das constantes de formação dos complexos mistos $\beta^{Cu}_{Cu(OH)CIm^{+}} = 10^{11,854}$ e $\beta^{Cu}_{Cu(OH)CIm_2^{+}} = 10^{=4,357}$ são substancialmente maiores do que as dos complexos binários de ligando heterocíclico, com o mesmo número de coordenação: $\beta^{Cu}_{CuCIm_2^{2+}} = 10^{7,948}$ e $\beta^{Cu}_{CuCIm_3^{2+}} = 10^{10,424}$ e inferiores às dos hidroxocomplexos binários correspondentes: $\beta^{Cu}_{Cu(OH)_2} = 10^{13,18}$ (I=0, 25°C)[10] e $10^{14,92}$ (I=0,5M, 30°C)[11] e $\beta^{Cu}_{Cu(OH)_3^{-}} = 10^{20,26}$ (I=0,5M, 30°C)[11].

É interessante notar que as constantes de formação dos complexos mistos $Cu(OH)(LH)^{+}$ e $Cu(OH)(LH)_2^{+}$ são maiores para CIm ($10^{11,854}$ e $10^{13,854}$, respectivamente) do que para Im ($10^{11,201}$ e $10^{14,5}$, respectivamente), embora se passe o contrário com as constantes de formação dos complexos binários $Cu(LH)^{2+}$ e $Cu(LH)_2^{2+}$ ($10^{4,017}$ e $10^{7,949}$, respectivamente, para CIm; $10^{4,277}$ e $10^{8,211}$, respectivamente, para Im).

A maior estabilidade dos hidroxocomplexos mistos de CIm, relativamente aos de Im, é compatível com o facto de, no primeiro caso, ter sido possível determinar os valores das respectivas constantes de formação a 10, 25 e 40°C (tabelas 2.6.4 e 2.6.13), o que já não sucedeu ao caso da imidazola (tabela 2.5.2 (Im)). De notar ainda a boa correlação (valores de R^9) dos valores de $\beta^{Cu}_{Cu(OH)CIm^{+}}$ e de $\beta^{Cu}_{Cu(OH)CIm_2^{+}}$, determinados a diferentes temperaturas, relativamente às rectas $\log \beta = f(\frac{1}{T})$, patente na tabela 2.6.13. Algo de semelhante, se passa relativamente aos complexos binários 1:1 de ligando (ver valores de $\beta_{1\ 1\ -1}$ nas tabelas 2.5.2 (Im) e 2.6.4

Tabela 2.6.13

Valores (logaritmos) das constantes de formação dos complexos $Cu(OH)CIm^{+}$ e $Cu(OH)(CIm)_2^{+}$, a diferentes temperaturas, e respectivos valores (médios), a 25°C, de ΔH^0 e ΔS^0. R é o coeficiente de correlação de ajuste[9].

t/°C	$\log \beta^{Cu}_{Cu(OH)LH}$	$\log \beta^{Cu}_{Cu(OH)L_2H_2}$
10	12,147	14,663
25	11,854	13,854
40	11,074	12,282
$-\Delta H^0$ $KJmol^{-1}$	60	134
$-\Delta S^0$ $Jmol^{-1}K^{-1}$	-22	190
R	0,9596	0,9776

(CIm)), mas neste caso ao contrário,o que é igualmente compatível com a maior estabilidade dos complexos deste tipo para Im.

Os valores das constantes de acidez dos complexos $CuIm^{2+}$ e $CuCIm_2^{2+}$ foram calculados apenas a 25°C; no caso do complexo $CuCIm^{2+}$ não se dispunha de dados suficientes para efectuar os cálculos a 10 e 40°C e, no caso do complexo $CuCIm_2^{2+}$ os valores de $\beta_{1\ 2\ -3}$ são bastante dispersos (ver tabela 2.6.4). Os resultados obtidos foram os seguintes: $pK_a(CuCIm^{2+})$ = 6,008 e $pK_a(CuCIm_2^{2+})$ = 7,446. Estes resultados indicam que o complexo $CuCIm^{2+}$ é um ácido bastante mais forte que o aquocomplexo de catião cobre(II), $pK_a(Cu^{2+}(aq.))=7,71$[12],ao passo que o complexo $CuCIm_2^{2+}$ é um ácido de força idêntica à do referido aquocomplexo.

Relativamente ao complexo $CuIm^{2+}$ ($pK_a(CuIm^{2+})$ = 6,811), verifica-se que o complexo $CuCIm^{2+}$ é um ácido mais forte do que aquele:$pK_a(CuCIm^{2+})$ é inferior cerca de 0,8 unidades ao $pK_a(CuIm^{2+})$.

Hipótese B: Formação de complexos binários contendo 1-(2-carbamoiletil)imidazola na forma desprotonada (L). Nesta hipótese admite-se que a desprotonação ocorre numa molécula de ligando heterocíclico.

Relativamente ao ligando livre, $pK_a(CIm)$ = 11,657 (tabela 2.2.5) verifica-se, no caso do complexo 1:1, um abaixamento no valor de pK_a de cerca de 5,6, no complexo 1:2 o abaixamento é apenas de cerca de 4,2. Estes abaixamentos de pK_a são da ordem de grandeza dos verificados nos complexos de Im (5,777 para $CuIm^{2+}$ e ≃ 5,3 para $CuIm_2^{2+}$) o que sugere que o grupo que sofre desprotonação é idêntico em ambos os sistemas. Estes resultados retiram fundamento experimental à possível ocorrência de desprotonação no grupo amida[13, 14], nos complexos de CIm.

Alternativamente,a desprotonação de uma molécula de ligando poderá eventualmente ocorrer em átomos de carbono do anel heterocíclico[15-18], hipótese a que já se fez referência em capítulos anteriores (concretamente 2.1.1 e 2.4.2.2). No entanto, os dados de equilíbrio químico de que se dispõe nada permitem concluir a este respeito.

2.6.2.3 - Espécies de carga >2 (protonadas)

As tabelas 2.6.2 e 2.6.3 evidenciam que, em todas as séries de medições efectuadas para os sistemas de catião cobre(II) com CMIm e CEIm os modelos de cálculo mais correctos incluem necessária e predominantemente espécies protonadas ou,mais concretamente, espécies catiónicas com carga

superior a 2. O mesmo se passa com o ligando CIm mas, neste caso, apenas nos ensaios efectuados em condições experimentais semelhantes àquelas em que se efectuou o estudo dos restantes sistemas: ensaio F da tabela 2.6.1 e análogos (ver considerações formuladas em 2.6.1.1, sobre as condições experimentais em que foi efectuado o estudo dos sistemas em discussão).

Equilíbrios associados e discussão dos resultados

De acordo com a sequência de cálculo utilizada (ver 4.2.1.6), que consiste em determinar constantes de formação de equilíbrios do tipo

$$pCu + qLH_2 + rH \rightleftarrows Cu_pL_qH_{2q+r}$$

as espécies de carga superior a 2+ (protonadas) correspondem a valores $-q<r\leqslant 0$.

Para valores concretos de p, q e r e desde que se conheçam os valores de $\beta_{p\,q\,r}$ e de $\beta_{p\,q\,r-1}$ pode-se calcular a constante de acidez do complexo $\beta_{p\,q\,r}$:

$$(1) \qquad K_a(Cu_pL_qH_{2q+r}^{(2p+q+r)+}) = \beta_{p\,q\,r-1}/\beta_{p\,q\,r}$$

Os valores de $pK_a(Cu_pL_qH_{2q+r}^{(2p+q+r)+})$ obtidos para os três sistemas estudados são apresentados na tabela 2.6.14 (ver também figura 2.9.4). Esta tabela evidencia que, para complexos com o mesmo número de coordenação (q=constante), o valor de pK_a aumenta à medida que diminui a carga do complexo (aumento de $|r|$). Constata-se, portanto, que estes complexos seguem a regra geral dos ácidos polipróticos: a acidez decresce da primeira para a última protólise.

Como já se referiu diversas vezes, os dados de equilíbrio químico disponíveis não são suficientes para permitir tirar conclusões sobre as posições de coordenação do catião metálico e de protões nas moléculas de ligando de um dado complexo. No entanto, o facto de, em todos os sistemas estudados, o valor de pK_a de cada um dos complexos protonados ser próximo do valor do pK_a da forma catiónica do ligando livre (ver tabela 2.6.14) sugere que, nos complexos de catião cobre(II), a protonação terá lugar no $\geqslant$N(3) do anel imidazólico (ver situações semelhantes em 2.4.2.3, a respei

Tabela 2.6.14

Constantes de acidez, $pK_{a_{p\ q\ r}}$, de complexos do tipo $Cu_pL_qH_{2q+r}$, determinadas a 25°C.

Ligando (LH)	$K_{a_{0\ 1-1}}$	$K_{a_{1\ 4-3}}$	$K_{a_{1\ 4-2}}$	$K_{a_{1\ 4-1}}$	$K_{a_{1\ 6-5}}$	$K_{a_{1\ 6-4}}$	$K_{a_{1\ 6-3}}$	$K_{a_{1\ 6-2}}$	$K_{a_{1\ 6-1}}$	$K_{a_{1\ 6\ 0}}$
CIm	6,604	6,464	----	----	6,203	6,044	5,587	----	----	----
CMIm	7,560	----	6,352	6,109	7,811	7,153	6,916	6,199	6,283	5,629
CEIm	7,517	----	----	----	7,417	6,949	----	----	----	----

to do catião prata(I)). Esta hipótese interpretativa conduz à formação de complexos mistos e será analisada com certo detalhe e num âmbito mais geral em 2.9.3.

BIBLIOGRAFIA

1 - Achenza, An. Chim. (Italiy), 54, 240(1964).

2 - Edsall, Felsenfeld, Goodman, Dewitt e Gurd, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3054(1954).

3 - Lenarcik e Barszcz, Rocz. Chem., 51, 1849(1977).

4 - Li, White e Doody, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6219(1954).

5 - Gold e Gregor, J. Phys. Chem., 64, 1461(1960).

6 - Lenarcik, Barszcz e Kulig, Rocz. Chem., 51, 1315(1977).

7 - Lenarcik, Kulig e Laidler, Rocz. Chem., 48, 1151(1974).

8 - Nozaki, Gurd, Chen e Edsall, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2123(1957).

9 - Texas Instruments "TI programmable 58/59, Personal Programming", pág. V-35.

10 - Sillén e Martell, Ed., "Stability constants of metal-ion complexes Suplement nº 1", Special Publication nº 25 , The Chemical Society, London, 1971.

11 - Nayan, Indian J. Chem., 19A, 786(1980).

12 - Sylva e Davidson, J.C.S., Dalton, 232(1979).

13 - Sundberg e Martin, Chem. Rev., 74, 471(1974).

14 - Martin, "Optical properties of transition metal in complexes of amino acids and peptides" em "Metal ions in biological systems", Sigel, Ed., Vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974, pág. 129.

15 - Olofson, Thompson e Michelman, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1865(1964).

16 - Haake, Bausher e Miller, J. Amer. Chem. Soc., 91, 1113(1969).

17 - Harris e Randall, Chem. Ind. (London), 1728(1965).

18 - Vaughan, Mughrabi e Chung Wu, J. Org. Chem., 35, 1141(1970).

2.7 - COMPLEXOS DE CATIÃO CÁDMIO(II) COM IMIDAZOLA

Os equilíbrios de complexação entre o catião cádmio(II) e a imidazola, em solução aquosa, foram já objecto de diversos estudos[1-12]. Apesar disso, o estudo deste sistema foi incluído neste trabalho por razões análogas às apontadas em 2.3, a propósito do sistema catião prata(I)-imidazola.

O estudo dos equilíbrios de complexação foi efectuado exclusivamente a 25°C, pelas razões referidas em 2.7.1.1.

2.7.1 - Condições experimentais

As constantes de formação dos complexos foram determinadas por um processo idêntico ao descrito em 2.3.1 para o caso do estudo dos complexos de catião prata(I) com o mesmo ligando.

2.7.1.1 - Recolha de dados experimentais

Para se conseguir uma descrição detalhada do sistema fizeram-se determinações em soluções com diferentes concentrações absolutas e relativas de catião cádmio(II) e de imidazola e a diferentes valores de pH.

As condições experimentais em que foram efectuados todos os ensaios relativos ao estudo do sistema são indicadas na tabela 2.7.1. Não se fizeram determinações em meio alcalino para evitar a formação de hidroxocomplexos.

Ao contrário do que aconteceu para os estudos referentes aos restantes catiões metálicos, as constantes de formação dos complexos de catião cádmio(II) não foram determinadas a 10 e a 40°C. Procedeu-se deste modo, por razões semelhantes às referidas em 2.6.2,a propósito dos complexos de catião cobre(II) com CMIm e CEIm. No caso do catião cádmio(II) os problemas surgidos são ainda agravados pela baixa estabilidade dos complexos (nitidamente inferior à dos correspondentes complexos dos catiões prata(I) e cobre(II) com o mesmo ligando).

2.7.1.2 - Modelos de cálculo analisados

Os modelos de cálculo analisados, foram genericamente os mesmos que foram usados na descrição do sistema catião cobre(II)-Im, incluindo a sequência de cálculo utilizada (ver 2.5.1.2).

Na tabela 2.7.1 são apresentados resultados típicos obtidos, a 25°C, com os modelos que se mostraram mais correctos na interpretação dos dados experimentais.

De referir que, à semelhança do que se fez para o caso do catião cobre(II), foram incluidas em alguns modelos de cálculo, como parâmetros fixados, a constante de protólise do catião cádmio(II). Não se dispondo de um valor determinado para força iónica 0,1M, usaram-se, em alternativa, os valores $\log \beta_{1\ 0\ -1} = -7,62$ (25°C, I=1M(KNO_3))[13] e 7,92 (25°C, I→0)[14]. A ta-

Tabela 2.7.1

Resultados típicos, a 25°C, para complexos de Cd(II) com Im

$pM+qLH_2+rH \rightleftarrows M_pL_qH_{2q+r}$

r - constante de formação rejeitada

PARÂMETROS FIXADOS: $pK_{ag}=13,85$; $\log \beta_{0\,1\,-1}=-7,002$; $\log \beta_{0\,1\,-2}=-19,590$

ENSAIO A

CONCENTRAÇÕES ANALITICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (5,934-6,132)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (1,317-1,054)\cdot 10^{-2}$ M	pH=7,08-7,04	20
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 2,2$	pCd=2,68-2,54	
Titulante	$C_M = 6,923\cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^3	X^2
pH+pCd	1	1	-2	r	2,1	5,33
	1	1	-1	-4,8650(63)		
	1	2	-2	-8,9766(48)		
	1	3	-3	r		
pH+pCd	1	0	-1	-7,62(fixo)[13]	23	101,87
	1	1	-1	r		
	1	2	-2	-9,047(23)		
pH+pCd	1	0	-1	-7,92(fixo)[14]	4,1	55,47
	1	1	-1	-4,905(12)		
	1	2	-2	-9,1474(97)		

Tabela 2.7.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R . 10^3	X^2
pCd	1	1	-1	-5,068(50)	1,0	16,00
	1	2	-2	-8,745(38)		
pCd	1	0	-1	-7,62(fixo)[13]	1,1	14,67
	1	1	-1	r		
	1	2	-2	-8,7081(48)		
pH	1	1	-1	-4,3897(96)	0,18	12,27
	1	2	-2	-8,97727(72)		
pH	1	0	-1	-7,62(fixo)[13]	0,21	2,40
	1	1	-1	-5,80(14)		
	1	1	-2	r		
	1	2	-2	-9,3747(22)		

Tabela 2.7.1 (continuação)

ENSAIO B

CONCENTRAÇÕES ANALITICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
Titulado	$C_M = (4,945-5,934)\cdot 10^{-3}$ M $C_{LH} = (1,598-1,278)\cdot 10^{-2}$ M $C_{LH_0}/C_{M_0} = 3,2$	pH=6,97-6,89 pCd=2,95-2,71	12
Titulante	$C_M = 9,890\cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^3$	X^2
pH+pCd	1	0	-1	-7,92(fixo)[14]	3,1	4,89
	1	1	-1	-4,5225(73)		
	1	2	-2	-9,0542(85)		
pH+pCd	1	0	-1	-7,62(fixo)[13]	4,6	5,33
	1	1	-1	-4,547(11)		
	1	1	-2	r		
	1	2	-2	-9107(13)		
pH+pCd	1	1	-1	-4,4983(38)	1,7	12,44
	1	1	-2	r		
	1	2	-2	-9,0020(45)		
pH+pCd	1	1	-1	-4,4983(38)	1,7	12,44
	1	2	-2	-9,0020(45)		
	1	3	-3	r		

Tabela 2.7.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^3	X^2
pCd	1	0	-1	-7,62(fixo)[13]	0,98	10,44
	1	1	-1	-4,626(12)		
	1	2	-2	-8,870(25)		
pCd	1	0	-1	-7,92(fixo)[14]	0,97	10,44
	1	1	-1	-4,577(10)		
	1	2	-2	-8,883(25)		
pCd	1	1	-1	-4,5295(89)	0,96	10,44
	1	2	-2	-8,902(25)		
pH	1	0	-1	-7,62(fixo)[13]	0,30	12,48
	1	1	-1	-4,758(24)		
	1	2	-2	-9,1503(26)		
pH	1	1	-1	-4,462(16)	0,32	6,00
	1	2	-2	-9,0015(19)		

Tabela 2.7.1 (continuação)

ENSAIO C

CONCENTRAÇÕES ANALITICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = 1,025 \cdot 10^{-2}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (5,861-4,689) \cdot 10^{-2}$ M	pH=7,31-7,24	22
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 5,9$	pCd=3,72-3,50	
Titulante	$C_H = 1,025 \cdot 10^{-2}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R . 10^3	X^2
pH+pCd	1	1	-1	r	2,5	5,03
	1	2	-2	-9,445(15)		
	1	3	-3	-14,426(12)		
	1	4	-4	r		
pH+pCd	1	2	-2	-9,1498(52)	3,4	2,85
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-19,998(18)		
	1	5	-5	r		
	1	6	-6	r		
pH+pCd	1	1	-1	-4,487(fixo)	2,8	4,79
	1	2	-2	-11,5(2,2)		
	1	3	-3	-14,254(54)		
pCd	1	2	-2	-9,605(74)	0,86	41,38
	1	3	-3	-14,254(54)		
pH	não se obteve convergência com nenhum modelo					

Tabela 2.7.1 (continuação)

ENSAIO D

CONCENTRAÇÕES ANALITICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (7,175-5,740)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (5,915-4,732)\cdot 10^{-2}$ M	pH=7,21-7,14	23
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 8,2$	pCd=4,03-3,85	
Titulante	$C_H = 1,000\cdot 10^{-2}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R . 10^3	X^2
pH+pCd	1	2	-2	-9,191(11)	0,52	3,70
	1	3	-3	-14,834(35)		
	1	4	-4	r		
	1	5	-5	-25,883(27)		
pH+pCd	1	2	-2	-9,1334(12)	0,53	14,83
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-20,1153(53)		
pH+pCd	1	1	-1	-4,3909(70)	0,88	10,88
	1	1	-2	r		
	1	2	-2	r		
	1	2	-3	r		
	1	3	-3	-14,3778(22)		

Tabela 2.7.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R . 10^3	X^2
pH+pCd	1	1	-1	-4,3909(70)	0,88	10,88
	1	2	-2	r		
	1	3	-3	-14,3778(22)		
pCd	1	2	-2	-8,9923(20)	0,21	45,2
	1	3	-3	r		
	1	5	-5	-24,667(45)		
pCd	1	2	-2	-9,0944(13)	0,21	33,38
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-20,397(42)		
pH	1	2	-2	-9,302(48)	0,17	8,57
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-20,261(41)		
	1	5	-5	r		

Tabela 2.7.1 (continuação)

ENSAIO E

CONCENTRAÇÕES ANALITICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = 1,025 \cdot 10^{-2}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (8,959-7,167) \cdot 10^{-2}$ M	pH=7,22-7,17	20
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 9,0$	pCd=4,24-4,08	
Titulante:	$C_M = 1,025 \cdot 10^{-2}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^3	X^2
pH+pCu	1	2	-2	-9,27(11)	1,7	10,67
	1	3	-3	-14,93(26)		
	1	3	-4	r		
	1	4	-4	r		
	1	4	-5	r		
	1	5	-5	-26,613(50)		
pH+pCu	1	3	-3	-14,4109(53)	2,0	5,07
	1	4	-4	r		
	1	5	-5	-25,849(18)		
	1	6	-6	r		
pH+pCu	β_2, β_3, β_4, β_5, β_6 não converge					
pH+pCu	1	2	-2	-9,404(14)	2,0	9,60
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-19,893(78)		

Tabela 2.7.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^3	X^2
pH+pCd	1	3	-3	-14,3667(36)	1,8	9,70
	1	4	-4	r		
	1	6	-6	-31,499(17)		
pH+pCd	1	2	-2	r	11	109,6
	1	3	-3	-14,325(17)		
pCd	1	2	-2	-9,1910(68)	0,42	36,53
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-20,649(67)		
pCd	1	2	-2	-9,1191(18)	0,31	41,33
	1	3	-3	r		
	1	5	-5	-25,500(60)		
pH	1	2	-2	-10,2(1,2)	0,17	6,13
	1	3	-3	-14,81(54)		
	1	4	-4	r		
	1	5	-5	-26,07(64)		
pH	1	2	-2			
	1	3	-3	não converge		
	1	4	-4			

bela 2.7.1 evidencia que a presença de $\beta_{1\ 0\ -1}$ no modelo de cálculo piora sistematicamente a qualidade estatística dos resultados. Este facto sugere que, nas condições experimentais em que este estudo foi efectuado, a espécie $Cd(OH)^{+}$ não existe em quantidade significativa. Consequentemente e dado que o estudo do sistema foi efectuado em meio neutro, a espécie $Cd(OH)_2$ ($\beta_{1\ 0\ -2}$) foi ignorada.

2.7.2 - Resultados e sua discussão

Na apresentação e na discussão dos resultados obtidos para as constantes de formação dos complexos de catião cádmio(II) com imidazola seguiram-se procedimentos idênticos aos usados nos capítulos anteriores, referidos em 2.3.2 (para o sistema catião prata(I)-imidazola).

Na tabela 2.7.2 apresentam-se os valores das constantes globais de formação determinadas a 25°C, com base em dados de pH, de pCd e de pH e pCd, simultâneamente.

Para um mesmo número de coordenação, os complexos de catião cádmio(II) com imidazola (e derivados) são menos estáveis (menor valor para a constante de formação) do que os correspondentes complexos dos catiões cobre(II) e prata(I); este facto pesa negativamente na qualidade dos resultados obtidos (valores mais elevados do facto R).

A composição das soluções utilizadas nos ensaios em que foi obtida cada uma das constantes globais de formação, $\beta_{p\ q\ r}$ pode ler-se na tabela 2.7.1.

2.7.2.1 - Espécies de carga 2+

Os equilíbrios associados às constantes $\beta_{p\ q\ r}$, com r=-q são estequiometricamente análogos aos apresentados para o sistema catião cobre (II)-imidazola (ver 2.5.2.1, equilíbrios 1-6).

Os valores das constantes de formação K_q e β_q, q=1, ..., 4, obtidos com base na medição de pCd, de pH e de pCd e pH são apresentados na tabela 2.7.3.

A tabela 2.7.4 permite comparar os resultados deste estudo com valores coligidos da literatura para este mesmo sistema, determinados à mesma temperautra (25°C). Nos casos em que os resultados não foram publicados na forma mais conveniente para a comparação que se pretende, efectuaram-se cálculos com vista à obtenção das constantes de formação parciais[1, 3, 5-9, 11, 12] e globais[2, 4, 12] incluídas na tabela.

Relativamente aos valores das constantes de formação apresentados na tabela 2.7.4, são válidas as considerações de ordem geral formuladas em 2.3.3.1, a propósito de discrepâncias existentes em valores publicados para as constantes de formação dos complexos de catião prata(I) com imidazola, pelo que se passará, de imediato, à discussão dos resultados ob-

Tabela 2.7.2

Valores (logarítmos) de constantes de formação a 25°C e $I=0,1\underline{M}(KNO_3)$, correspondentes a equilíbrios do tipo

$$\beta_{p\ q\ r} = \frac{|Cd_pL_qH_{2q}=r|}{|Cd|^p|LH_2|^q|H|^r} \quad , \quad \text{sendo } LH_2 = ImH^+$$

Parâmetros fixos:

$pK_{ag} = 13,85$; Protólises de LH_2^+ : $pK_{a_1} = 7,002$; $pK_{a_2} = 12,588$

Medição de	$\beta_{1\ 1\ -1}$	$\beta_{1\ 2\ -2}$	$\beta_{1\ 3\ -3}$	$\beta_{1\ 4\ -4}$	$\beta_{1\ 5\ -5}$	$\beta_{1\ 6\ -6}$
pCd + pH	-4,4872(26)	-9,0339(21)	-14,3891(33)	-20,0831(25)	-25,615(11)	-31,312(15)
pCd	-4,5485(87)	-9,05605(88)	-14,156(27)	------	-25,080(20)	------
pH	-4,4199(68)	-9,01039(52)	-14,81(54)	-20,512(16)	-26,030(35)	------

Tabela 2.7.3

Valores (logarítmos) das constantes de formação parciais, K, e globais, β, a 25°C e I=0,1M, para o sistema Cd(II)-Im.

Medição de	$K_1=\beta_1$	K_2	β_2	K_3	β_3	K_4	β_4	K_5	β_5	K_6	β_6
pCd + pH	2,515	2,455	4,970	1,647	6,617	1,308	7,925	1,357	9,395	1,305	10,700
pCd	2,454	2,494	4,948	1,902	6,850	----	----	----	----	----	----
pH	2,582	2,412	4,994	1,20	6,20	1,30	7,50	1,48	8,98	----	----

Tabela 2.7.4

Valores (logarítmos) das constantes de formação parciais, K, e globais, β, determinadas neste estudo e por outros investigadores, a 25°C, para o sistema Cd(II)-Im.

Método	I/M	$K^{-1}_{a_{HIm^+}}$	$K_1 = \beta_1$	K_2	β_2	K_3	β_3	K_4	β_4	K_5	β_5	K_6	β_6	Ref
pol			2,79	1,66	4,45	1,51	5,96	1,07	7,03					1
pol	0,1 (KNO_3)	7,08	3,03	2,11	5,14	1,34	6,48	0,79	7,27					2
pot (pCd^a)	0,1 (KNO_3)		2,71	2,00	4,71	1,35	6,06							3
pot ($pH+pCd^b$)	0,1 (KNO_3)	7,00	2,52	2,46	4,97	1,65	6,62	1,31	7,92	1,36	9,40	1,30	10,70	c
pot (pCd^b)	0,1 (KNO_3)	7,00	2,45	2,49	4,95	1,90	6,85							c
pot (pH)	0,1 (KNO_3)	7,00	2,58	2,41	4,99	1,20	6,20	1,30	7,50	1,48	8,98			c
pot (pH)	0,15	7,12	2,80	2,10	4,90	1,55	6,45	1,13	7,58					4
pol	0,15 (KNO_3)				5,07	1,39	6,46	1,02	7,48					5
pot (pH)	0,25 ($NaClO_4$)		2,70	2,04	4,74									6
pot (pH)	0,5 ($NaClO_4$)		2,72	2,02	4,74									6
pot (pAg^d)	0,5 (KNO_3)		2,67	2,20	4,87	1,14	6,01	1,13	7,14					7
pot (pAg^d)	0,5 (NH_4NO_3)		2,64	2,09	4,73	1,15	6,88	1,25	7,13					8
pol	0,5 (NH_4NO_3)		3,01	2,03	5,04	1,30	6,34	0,86	7,20					8
pot (pH)	0,5 ($NaClO_4$)	7,20	2,76	2,11	4,87	1,45	6,32	1,17	7,49					9
pot (pH)	1,0 ($NaClO_4$)		2,77	1,99	4,76				8,42					6
pol	1,0 ($NaClO_4$)	7,35	2,70	2,38	5,08	1,57	6,65	0,95	7,60	0,58	8,18	0,77	8,95	10
pot (pH)	2,0 ($NaClO_4$)		2,89	2,16	5,05	1,95	7,00							6
pol	2,0 ($NaNO_3$)		2,7	1,3	4,0	1,3	5,3	1,7	7,0					11
pot ($pH+pCd^a$)	3,0 ($NaClO_4$)	7,91	3,09	2,41	5,50	1,29	7,29	1,22	8,51					12
pot (pH)	4,0 ($NaClO_4$)		3,09											6

a - Eléctrodo de amálgama

b - Ver tabela 4.1.1

c - Determinados neste trabalho

d - Eléctrodo: Ag/Ag Im^+_n , Im

tidos neste trabalho.

Estes resultados são comparáveis com outros publicados para a força iónica 0,1M[2, 3] ou, por aproximação, para força iónica 0,15M[4, 5]. O mesmo electrólito de suporte (KNO_3) foi usado no presente trabalho e em[2-4]; em[5] não é referido o electrólito de suporte utilizado. A tabela 2.7.4 evidencia a existência de uma concordância razoável entre os resultados obtidos neste trabalho e os publicados[2-5], embora alguns destes últimos não sejam recentes (1953[4], 1954[5], 1964[2]) e a respectiva determinação se tenha baseado na medição de uma única variável (pH, na maior parte dos casos). Verifica-se, no entanto, que o valor de β_1 é ligeiramente menor do que os obtidos pelos outros autores[2-5]. Esta constante de formação foi determinada, com concordância para diferentes quocientes ligando/catião metálico, com soluções preparadas a partir de reagentes purificados e padronizados independentemente (ver tabela 2.7.1); além disso, são também concordantes os valores de β_1 determinados com base na medição de pH, de pCd ou de pH e pCd (ver tabela 2.7.3).

A constante de formação β_2 foi determinada em todos os ensaios efectuados (ver tabela 2.7.1), independentemente das condições experimentais, o que é consistente com os resultados finais (apresentados na tabela 2.7.2): cálculos efectuados sobre estes últimos (pelo processo descrito no apêndice 4) permitiram concluir que a fracção molar correspondente ao complexo 1:2 é elevada (23%-48%) em todas as séries de determinações efectuadas.

Embora β_3 e β_4 tenham sido determinadas em vários ensaios, nunca foi possível obter simultaneamente valores para ambas as constantes com um mesmo modelo de cálculo, mas apenas em modelos alternativos (ensaios C,D e E da tabela 2.7.1). Este facto poderá eventualmente estar relacionado com a fraca estabilidade dos complexos 1:3 (K_3=1,65) e 1:4 (K_4=1,31).

Com a excepção de um trabalho de Jensen[10], não exitem resultados publicados para β_5 e β_6. Neste estudo verificou-se que, para soluções com grande excesso de ligando (ensaios D e E da tabela 2.7.1), os modelos razoáveis (por exemplo, a determinação de $\beta_{1\,1\,-1}$ e a rejeição de $\beta_{1\,2\,-2}$ para C_{LH}/C_M = 8,2 ou 9,0, não é uma solução razoável) que não incluem pelo menos uma destas constantes de formação (mais exactamente $\beta_{1\,5\,-5}$ ou $\beta_{1\,6\,-6}$) conduzem a resultados de pior qualidade do ponto de vista estatístico (valores mais elevados do factor R e χ^2).

Os resultados obtidos são insuficientes para se poder afirmar,

com segurança, que os complexos com número de coordenação 5 e 6 existem realmente em solução, nas condições usadas na maioria das experiências realizadas para o estudo do sistema. No entanto, mesmo em caso afirmativo, estas espécies não contribuem significativamente para a caracterização do sistema: verificou-se, por cálculo (segundo processo descrito no apêndice 4) que as frações molares associadas a β_5 e β_6 são, em todos os ensaios, inferiores a 10% e 5% respectivamente.

****

***

Semelhantemente ao que foi feito para o sistema catião cobre(II)--imidazola, procedeu-se para o catião cádmio(II) a uma análise detalhada de alguns factores experimentais que, em princípio, se poderia supor que interferissem no estudo do sistema e afectassem os resultados. Os aspectos abordados e as conclusões a que se chegou são semelhantes às obtidas para o catião cobre(II), referidas em 2.5.2.1.

2.7.2.2 - Espécies de cargas +1 (desprotonadas)

À semelhança do que se fez para os estudos realizados com os restantes catiões, introduziu-se, nos modelos de cálculo espécies desprotonadas: concretamente, $\beta_{1\ 1\ -2}$ e $\beta_{1\ 2\ -3}$, nos ensaios com $C_{LH}/C_M \leq 3$ e $\beta_{1\ 3\ -4}$ e $\beta_{1\ 4\ -5}$, nos ensaios com maior excesso de ligando. No entanto, estas constantes foram rejeitadas na grande maioria dos ensaios efectuados. Nos ensaios efectuados para C_{LH}/C_M = 1,1 e pH = 7,5-6,6 foi ajustada a espécie $\beta_{1\ 1\ -2}$ (juntamente com $\beta_{1\ 1\ -1}$ e $\beta_{1\ 2\ -2}$); no entanto, embora os valores de χ^2 associados aos resultados sejam razoavelmente baixos, os valores do factor R foram sistematicamente muito elevados (R = 0,01-0,02), o que implica a rejeição dos resultados obtidos (ver 4.2.1.3). O valor log $\beta_{1\ 1-2}$ = -13,06 obtido nas condições referidas é, portanto, apresentado com reservas. Contudo, uma vez que a constante de formação $\beta_{1\ 1\ -2}$ foi determinada por outros autores[12, 13], far-se-á uma análise comparativa de resultados, apesar das limitações apontadas.

Os equilíbrios associados à constante $\beta_{1\ 1\ -2}$ são estequiométricamente análogos aos apresentados em 2.5.2.2, a propósito do sistema catião cobre(II)-imidazola, pelo que o tratamento dos resultados será análogo.

Hipótese A: Formação de um complexo com os ligandos mistos anião hidróxido e imidazola. O valor da constante de formação do complexo misto $\beta^{Cd}_{Cd(OH)Im} \simeq 10^{7,8}$ é nitidamente inferior ao da constante de formação do complexo binário $CdIm^{2+}_2$, $\beta^{Cd}_{CdIm_2} = 10^{4,970}$ e inferior ao do complexo binário $Cd(OH)_2$, $\beta^{Cd}_{Cd(OH)_2} = 10^{9,47}$ (25°C, I = 1M(KNO_3))[13].

Em face das condições em que $\beta_{1\ 1\ -2}$ foi determinada, a que se fez referência no início desta secção, não tem muito significado comparar o valor obtido para a constante de formação do hidroxocomplexo misto $Cd(OH)Im^+$ com os valores publicados para os mesmos equilíbrios $\beta^{Cd}_{Cd(OH)Im}$: $10^{7,63}$ (25°C, I = 3,0M($NaClO_4$))[12] (e ainda $10^{5,09}$, determinado a 37°C e I = 0,15M($NaClO_4$))[15]; considerações do mesmo tipo se aplicam aos valores da constante de desprotonação do complexo binário de Im: $pK_a(CdIm^{2+}) \simeq 8,6$ (neste trabalho) e 9,68 (25°C, I = 3,0M($NaClO_4$))[12].

O aquocomplexo de $CdIm^{2+}$ é um ácido da mesma ordem de grandeza ou eventualmente mais fraco que o aquocomplexo catião cádmio(II): $pK_a(Cd^{2+}(aq.)) = 7,92$ (I→0)[14] ou 7,62 (I=1M(KNO_3))[13]. Este facto explica a rejeição de $\beta_{1\ 1\ -2}$ na generalidade dos ensaios efectuados, tendo em conta que se verificou que a concentração da espécie $Cd(OH)^+$ era incipiente em todas as soluções ensaiadas (ver 2.7.1.2).

Hipótese B: Formação de um complexo binário contendo imidazola na forma desprotonada (L): Nesta hipótese, a constante de acidez $pK_a(CdIm^{2+}) \simeq 8,6$ é atribuida à desprotonação do ligando heteroaromático. Nestas condições, verifica-se que o abaixamento de pK_a no complexo 1:1, relativamente ao respectivo valor no ligando livre, $pK_a(Im) = 12,588$, é de cerca de 4,0 unidades.

Não existe, praticamente, literatura sobre a desprotonação da imidazola em complexos de catião cádmio(II), o que impossibilita uma análise comparativa de resultados. No entanto, sabe-se que em complexos de histidina com os catiões mistos cobre(II) e um dos catiões niquel(II), zinco(II) ou cádmio(II), o valor do pK_a de desprotonação do azoto pirrólico

depende do "segundo" catião metálico coordenado e é máximo para o catião cádmio(II)[17]. Este facto,em certa medida, é compatível com a hipótese B,mas tal como nos casos anteriores, não é possível tirar conclusões seguras sobre a composição dos complexos desprotonados, por razões idênticas às referidas em 2.3.2.2,a propósito dos complexos de catião prata(I) com imidazola.

BIBLIOGRAFIA

1 - Kim, Yough e Paik, Yakhak Hoeji, 14, 36(1970); Chem. Abstr., 75 14218n (1971).

2 - Andrews e Roman, Trans. Kans. Acad. Sci., 67, 630(1964).

3 - Berthon e Luca, Chim. Anal. (Paris), 53, 40(1971).

4 - Tanford e Wagner, J. Amer. Chem. Soc., 75, 434(1953).

5 - Li, White e Doody, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6219(1954).

6 - Lumme e Virtanen, Acta Chem. Scand., A, 28, 1055(1974).

7 - Berthon e Luca, Anal. Chim. Acta, 51, 239(1970).

8 - Berthon e Luca, Chim. Anal., (Paris), 53, 501(1971).

9 - Marsicano e Hancock, J. C.S., Dalton, 228(1978).

10 - Jensen, Acta Chem. Scand., 26, 4031(1972).

11 - Shivhare e Singh, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1599(1981).

12 - Grauberg e Sjöberg, Acta Chem. Scand., A, 35, 193(1981).

13 - Sillén e Martell, Ed., "Stability constants of metal-ion complexes", "Special Publicaticon nº 17", The Chemical Society, Londres, 1964.

14 - Sillén e Martell, Ed., "Stability constants of metal-ion complexes", "Supplement nº 1", Special Publication nº 25 , The Chemical Society, Londres, 1971.

15 - Kayali e Berthon, J. Electroanal. Chem., 104, 337(1979).

16 - Biedermann e Ciavalta, Acta Chem. Scand., 16, 2221(1962).

17 - Amico, Daniele, Arena, Ostacoli, Rizzarelli e Sammartano, Inorg. Chim. Acta, 35, 1383(1979).

2.8 - COMPLEXOS DE CATIÃO CÁDMIO(II) COM 1-(2-CARBAMOILETIL)-2-ALQUILIMIDAZOLAS

À semelhança do que se sucedeu em capítulos anteriores (2.4 e 2.6) e por idênticas razões, os resultados do estudo potenciométrico dos complexos de catião cádmio(II) com CIm, CMIm e CEIm serão apresentados e discutidos conjuntamente.

O estudo do complexo de CIm com catião cádmio(II) foi efectuado em condições experimentais razoavelmente diversificadas; no caso de CMIm e CEIm, não foi possível diversificar as condições experimentais na mesma extensão do primeiro sistema por razões semelhantes às referidas em 2.6, relativamente aos complexos de catião cobre(II) com estes mesmos ligandos.

Fizerem-se determinações apenas à temperatura de 25°C. O estudo destes sistemas não foi ampliado para outras temperaturas por razões idênticas às referidas em 2.6.2, relativamente aos complexos de catião cobre(II) com CMIm e CEIm, a que se deve acrescentar a fraca estabilidade dos complexos de catião cádmio(II) com imidazolas.

2.8.1 - Condições experimentais

As constantes de formação dos complexos foram determinadas por um processo idêntico aos usados nos casos anteriores, descrito em 2.3.1.

2.8.1.1 - Recolha de dados experimentais

Nas tabelas 2.8.1, 2.8.2 e 2.8.3 são indicadas as condições experimentais em que foram efectuados todos os ensaios, a 25°C, relativos ao estudo dos complexos de catião cádmio(II) com CIm, CMIm e CEIm, respectivamente. Como as tabelas referidas evidenciam, o estudo dos diferentes sistemas não foi efectuado na mesma extensão em todos os casos: para o ligando mais simples, CIm, as concentrações analíticas absolutas e relativas de catião metálico e de ligando, bem como o pH, foram variadas num intervalo relativamente amplo, que não foi limitado por formação de quaisquer precipitados; pelo contrário, para CMIm e CEIm, as condições experimentais em que foi possível efectuar os ensaios foram mais restritas e as concentrações analíticas dos reagentes foram geralmente mais baixas do que no sistema anterior. Diversas tentativas feitas no sentido de diversificar as condições de meio, entre as quais se incluem a preparação de soluções idênticas às ensaiadas para CIm (tabela 2.8.1), fracassaram, devido ao aparecimento de um precipitado branco. Para CEIm, além dos ensaios referidos na tabela 2.8.3, efectuaram-se também séries de determinações para C_{LH_0}/C_{M_0} = = 0,65, $C_M = 10^{-2}\underline{M}$ e pH 6,2-3,3. Contudo, nestas condições, embora não fosse visível a presença de qualquer fase sólida e a concentração de catião cádmio(II) livre (medida com E.S.I.) fosse inferior à respectiva concentração analítica, nenhum dos vários modelos de cálculo analisados (constituídos, neste caso, fundamentalmente por espécies 1:1 e 1:2, com ligando neutro e protonadas) conduziu a resultados aceitáveis do ponto de vista estatístico.

Não se repetiu o estudo destes sistemas a 10 e 40°C, por razões idênticas às referidas anteriormente.

Tabela 2.8.1

Resultados típicos, a 25°C, para complexos de Cd(II) com

$pM + qLH_2 + rH \rightleftarrows M_pL_qH_{2q} + r$

r - constante de formação rejeitada

PARÂMETROS FIXADOS: $pK_{ag}=13,85$; $\log \beta_{0\ 1-1}=-6,604$; $\log \beta_{0\ 1-2}=-18,261$

ENSAIO A

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = 9,890 \cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (1,977-1,582) \cdot 10^{-2}$ M	pH=7,33-7,27	10
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 2,0$	pCd=2,82-2,63	
Titulante	$C_M = 9,890 \cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pH+pCd	1	1	-2	-12,5226(90)	3,1	8,40
	1	1	-1	-3,97202(61)		
	1	2	-3	r		
	1	2	-2	-8,567(10)		
	1	3	-3	r		
pH	1	1	-2	r	0,30	12,44
	1	1	-1	-3,9029(79)		
	1	2	-2	-8,1143(26)		

Tabela 2.8.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pH	1	1	-1	-3,9029(79)	0,30	12,44
	1	2	-2	-8,1143(26)		
	1	3	-3	r		
pCd	1	1	-2	-12,0(3,0)	20	17,33
	1	1	-1	-3,9783(70)		
	1	2	-2	-8,43(38)		

Tabela 2.8.1 (continuação)

ENSAIO B

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = 9,890 \cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (3,481-2,785) \cdot 10^{-2}$ M	pH=7,40-7,30	13
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 3,5$	pCd=3,29-2,97	
Titulante	$C_M = 9,890 \cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pH+pCu	1	1	-2	-12,305(42)	5,1	4,28
	1	1	-1	-4,464(40)		
	1	2	-3	-8,3843(76)		
	1	2	-2	r		
	1	3	-3	-14,78(99)		
pH+pCu	1	1	-2	-12,305(42)	5,1	4,28
	1	1	-1	-4,464(40)		
	1	2	-2	-8,3843(76)		
	1	3	-3	-14,78(99)		
	1	4	-4	r		
pH	1	1	-2	r	1,1	8,67
	1	1	-1	r		
	1	2	-2	-8,140(14)		
	1	3	-3	-13,6214(68)		

Tabela 2.8.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^4$	χ^2
pH	1	1	-2	r	1,1	8,67
	1	2	-2	-8,140(14)		
	1	3	-3	-13,6233(68)		
pCd	1	1	-2	-10,273(81)	5,3	5,67
	1	1	-1	-4,75(28)		
	1	2	-2	r		
	1	3	-3	-15,0(5,7)		
pCd	1	1	-2	-10,267(11)	5,3	6,67
	1	1	-1	-4,774(46)		
	1	2	-2	r		

Tabela 2.8.1 (continuação)

ENSAIO C

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = 9,890 \cdot 10^{-3}$		
Titulado	$C_{LH} = (3,798-3,038) \cdot 10^{-2}$ M	pH=7,01-6,97	20
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 3,8$	pCd=2,95-2,73	
Titulante	$C_M = 9,890 \cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pH+pCd	1	1	-2	r	13	10,13
	1	1	-1	-4,742(47)		
	1	2	-2	-8,684(14)		
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-18,545(22)		
pH+pCd	1	1	-1	-4,831(20)	5,2	9,07
	1	1	-2	-12,154(28)		
	1	2	-2	-8,7524(71)		
	1	4	-4	-18,959(36)		
pH+pCd	1	1	-2	r	13	10,13
	1	1	-1	-4,742(47)		
	1	2	-3	r		
	1	2	-2	-8,684(14)		
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-18,959(36)		

Tabela 2.8.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pH	1	1	-2	r	1,4	15,00
	1	1	-1	r		
	1	2	-2	-8,5342(56)		
	1	4	-4	-18,7654(35)		
pH	1	2	-2	-8,7259(54)	0,87	2,93
	1	3	-3	-13,7750(18)		
	1	4	-4	r		
pCd	1	1	-2	-10,557(22)	2,7	6,30
	1	1	-1	-5,41(11)		
	1	2	-2	r		
	1	4	-4	-19,09(51)		

Tabela 2.8.1 (continuação)

ENSAIO D

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = 9,890 \cdot 10^{3}\ \underline{M}$		
Titulado	$C_{LH} = (5,084-4,067) \cdot 10^{-2}\ \underline{M}$	pH=7,59-7,54	19
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 5,1$	pCd=3,58-3,26	
Titulante	$C_M = 9,890 \cdot 10^{-3}\ \underline{M}$		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^4$	χ^2
pH+pCd	1	1	-1	-4,360(43)	2,2	6,03
	1	2	-3	-17,352(21)		
	1	2	-2	-8,712(15)		
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-18,782(60)		
pH+pCd	1	1	-1	-4,257(82)	6,1	35,21
	1	2	-2	-17,396(55)		
	1	2	-2	-8,757(43)		
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-18,67(11)		
Ph	1	1	-1	não converge		
	1	2	-3			
	1	2	-2			
	1	3	-3			
	1	4	-4			

Tabela 2.8.1 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(α)	$R \cdot 10^4$	χ^2
pH	1	1	-1	não converge		
	1	2	-3			
	1	2	-2			
	1	4	-4			
pH	1	2	-3	r	0,47	24,54
	1	2	-2	-8,626(23)		
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-18,335(17)		
pH	1	2	-2	r	6,0	15,28
	1	3	-3	-13,387(34)		
pCd	1	1	-1	-4,073(48)	5,2	26,23
	1	2	-2	r		
	1	2	-3	-15,59(12)		
	1	4	-4	-19,7(1,9)		
pCd	1	1	-1	-4,10(16)	4,7	15,00
	1	2	-2	-9,6(1,8)		
	1	2	-3	-15,67(35)		
pCd	1	1	-1	-4,0844(73)	5,2	23,70
	1	2	-3	-15,560(14)		
	1	2	-2	r		

Tabela 2.8.1 (continuação)

ENSAIO E

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (1,025-0,8200)\cdot 10^{-2}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (5,030-4,024)\cdot 10^{-2}$ M	pH=7,58-7,26	19
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 4,9$	pCd=3,60-3,52	
Titulante	$C_H = 1,000\cdot 10^{-2}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^4$	χ^2
pCd+pH	1	1	-2	r	5,3	8,82
	1	1	-1	-3,812(11)		
	1	2	-3	-17,80(12)		
	1	2	-2	r		
	1	3	-3	-14,47(27)		
	1	4	-4	-18,267(25)		
pCd+pH	1	1	-2	r	5,3	8,82
	1	1	-1	-3,829(22)		
	1	2	-3	-17,80(12)		
	1	2	-2	-9,61(27)		
	1	4	-4	-18,254(20)		
pCd	1	1	-1	-3,8074(63)	4,0	7,42
	1	4	-4	-18,122(46)		
pH	não se obteve convergência com nenhum modelo					

Tabela 2.8.1 (continuação)

ENSAIO F

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = 9,890 \cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (6,636-5,309) \cdot 10^{-2}$ M	pH=7,76-7,70	14
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 6,7$	pCd=3,86-3,49	
Titulante	$C_M = 9,890 \cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^4$	χ^2
pH+pCd	1	2	-2	-8,6025(75)	6,9	1,81
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	r		
	1	5	-5	-23,635(27)		
	1	6	-6	-29,65(26)		
pH+pCd	1	2	-2	-8,809(19)	25	78,39
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-18,681(59)		
pCd	1	2	-2	-8,6177(29)	5,4	22,00
	1	5	-5	-23,649(42)		
pH	não se obteve convergência com nenhum modelo					

Tabela 2.8.2

Resultados típicos, a 25°C, para complexos de Cd(II) com CMIm

$pH + qLH_2 + rH \rightleftarrows M_pL_qH_{2q} + r$

r - constante de formação rejeitada

PARÂMETROS FIXADOS: $pK_{ag}=13,85$; $\log \beta_{0\ 1-1}=-7,560$; $\log \beta_{0\ 1-2}=-19,686$

ENSAIO A

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (9,890-7,912)\cdot10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH}= (6,505-5,204)\cdot10^{-3}$ M	pH=6,56-6,39	10
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 0,66$	pCd=2,15-2,26	
Titulante	$C_H = 2,000\cdot10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pCd+pH	1	1	-1	r	3,4	6,8
	1	1	0	r		
	1	2	-2	-8,947(82)		
	1	2	-1	-1,968(56)		
	1	2	0	4,836(19)		
pCu	1	2	-2	não converge		
	1	2	-1			
	1	2	0			
pH	1	2	-2	-10,311(22)	0,24	14,27
	1	2	-1	-2,7884(73)		
	1	2	0	r		

Tabela 2.8.2 (continuação)

ENSAIO B

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (5,125-4,100)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (1,636-1,309)\cdot 10^{-2}$ M	pH=7,42-7,20	21
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 3,2$	pCd=2,69-2,72	
Titulante	$C_H = 5,000\cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pCd+pH	1	2	-2	r	2,7	19,73
	1	2	-1	-2,951(14)		
	1	3	-3	-15,628(13)		
	1	3	-2	-8,159(50)		
pCd+pH	1	2	-2	r	6,2	9,11
	1	2	-1	-2,769(11)		
	1	3	-3	r		
	1	3	-2	r		
	1	4	-4	r		
	1	4	-3	-12,798(17)		
pCd+pH	1	2	-1	-2,9333(92)	1,7	7,63
	1	3	-3	-15,6130(95)		
	1	3	-2	-8,196(37)		
	1	4	-4	r		
	1	4	-3	r		

Tabela 2.8.2 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^4	χ^2
pCd+pH	1	2	-1	-2,9333	1,7	7,63
	1	3	-3	-15,6131(92)		
	1	3	-2	-8,196(36)		
	1	3	-1	r		
	1	3	0	r		
pCd	1	2	-1	-3,112(39)	0,97	34,00
	1	3	-3	r		
	1	3	-2	-7,785(45)		
	1	4	-3	r		
pH	1	2	-1	-3,09(14)	4,8	7,73
	1	3	3	-8,134(28)		
	1	3	-2	-15,706(71)		

Tabela 2.8.2 (continuação)

ENSAIO C

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (3,956-3,165)\cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (1,555-1,244)\cdot 10^{-2}$ M	pH=7,53-7,49	17
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 3,9$	pCd=2,65-2,45	
Titulante	$C_M = 9,890\cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^3$	χ^2
pH+pCd	1	1	-1	r	20	50,49
	1	2	-3	r		
	1	2	-2	r		
	1	3	-3	-15,997(28)		
	1	4	-4	r		
pH+pCd	1	2	-2	r	8,2	5,31
	1	2	-1	r		
	1	3	-3	r		
	1	3	-2	-8,437(26)		
	1	4	-4	-21,280(20)		
pH+pCd	1	2	-2	r	9,0	29,16
	1	2	-1	r		
	1	3	-3	r		
	1	3	-2	r		
	1	4	-4	r		
	1	4	-3	-13,083(26)		

Tabela 2.8.2 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^3	χ^2
pH+pCd	1	3	-3	r	9,0	29,16
	1	3	-2	r		
	1	4	-4	r		
	1	4	-3	-13,083(26)		
pH+pCd	1	3	-3	-16,11(14)	6,4	10,33
	1	3	-2	-8,95(42)		
	1	4	-3	-13,77(66)		
pH+pCd	1	3	-3	r	9,0	29,16
	1	3	-2	r		
	1	3	-1	r		
	1	4	-3	-13,083(26)		
pCd	1	3	-3	-15,630(17)	3,0	18,80
	1	3	-2	r		
	1	4	-3	r		
pH	1	3	-3	15,5952(74)	0,67	15,04
	1	3	-2	-7,055(64)		
pH	1	3	-3	r	055	12,84
	1	3	-2	-6,767(36)		
	1	4	-3	-12,606(15)		
pCd	1	2	-1	-3,415(92)	2,10	29,78
	1	3	-3	r		
	1	3	-2	-8,91(18)		
pCd	1	3	-3	-15,630(17)	3,04	18,80
	1	4	-3	r		
	1	3	-2	r		

Tabela 2.8.3

Resultados típicos, a 25°C, para complexos de Cd(II) com CEIm

$pM + qLH_2 + rH \rightleftarrows M_pL_qH_{2q} + r$

r - constante de formação rejeitada

PARÂMETROS FIXADOS: $pK_{ag}=13,85$; $\log \beta_{0\ 1-1}=-7,517$; $\log \beta_{0\ 1-2}=-19,728$

ENSAIO A

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = (5,934-4,747)\cdot10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH}= (6,620-5,296)\cdot10^{-3}$ M	pH=7,16-6,71	
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 1,1$	pCd=2,38-2,43	
Titulante	$C_M = 4,945\cdot10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^3$	χ^2
pH+pCd	1	1	-2	r	2,4	13,31
	1	1	-1	-5,306(51)		
	1	2	-2	-10,88(21)		
	1	2	-1	-2,96(11)		
	1	2	0	4,339(19)		

Tabela 2.8.3 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^3	χ^2
pH+pCd	1	1	-1	-5,363(66)	2,2	6,22
	1	2	-2	-10,66(16)		
	1	2	-1	-2,88(11)		
	1	2	0	4,366(23)		
	1	3	-2	r		
pH	1	1	-1	r	0,73	18,64
	1	2	-2	-10,913(14)		
	1	2	-1	-3,259(16)		
	1	2	0	r		
pCd	1	1	-1	r	1,8	9,62
	1	2	-2	r		
	1	2	-1	-2,202(15)		
	1	2	0	4,216(28)		

Tabela 2.8.3 (continuação)

ENSAIO B

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
	$C_M = 1,978 \cdot 10^{-3}$ M		
Titulado	$C_{LH} = (9,051-7,241) \cdot 10^{-3}$ M	pH=7,46	10
	$C_{LH_0}/C_{M_0} = 4,6$	pCd=2,83	
Titulante	$C_M = 1,978 \cdot 10^{-3}$ M		

Medição de	p	q	r	log β(σ)	R · 10^3	χ^2
pH+pCd	1	2	-3	-18,385(43)	6,2	5,30
	1	2	-2	-10,826(58)		
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	r		
pH+pCd	1	2	-3	r	7,8	5,20
	1	2	-2	-10,731(54)		
	1	3	-3	r		
	1	4	-4	-20,985(65)		
pCd+pH	1	1	-1	r	16	45,20
	1	2	-2	-10,475(27)		
	1	2	-1	r		
	1	2	0	r		

Tabela 2.8.3 (continuação)

Medição de	p	q	r	log β(σ)	$R \cdot 10^3$	χ^2
pCd	1	2	-2	-10,628(23)	5,3	35,6
	1	4	-4	r		
pCd	1	1	-1	r	4,9	9,47
	1	2	-2	r		
	1	2	-2	4,673(25)		
pH	1	2	-2	-10,3033(25)	0,56	4,67
	1	4	-4	r		

2.8.1.2 - Modelos de cálculo analisados

Fundamentalmente analisaram-se modelos de cálculo semelhantes aos usados para os complexos dos mesmos ligandos com catião cobre(II), referidos em 2.6.1.2.

Os resultados obtidos com alguns dos modelos, particularmente os que se mostraram mais correctos na interpretação dos dados experimentais, são apresentados nas tabelas 2.8.1 (CIm), 2.8.2 (CMIm) e 2.8.3 (CEIm).

Pode verificar-se, por comparação das referidas tabelas, que a qualidade estatística dos resultados obtidos para os complexos de CMIm e CEIm é inferior (valores mais elevados do factor R) do que os obtidos para os complexos de CIm, provavelmente devido à complexidade daqueles sistemas (de referir que se verificou um comportamento semelhante para os complexos de catião cobre(II), ver 2.6.1.2).

Tabela 2.8.4

Valores (logaritmos) de constantes de formação a 25°C e I=0,1M(KNO_3) correspondentes a equilíbrios do tipo $\beta_{p\ q\ r} = \dfrac{|Cd_pL_qH_{2q+r}|}{|Cd|^p|LH_2|^q|H|^r}$, sendo $LH_2 = CImH^+$

Parâmetros fixos:

$pK_{ag} = 13,85$; Protólises de LH_2^+ : $pK_{a_1} = 6,604$; $pK_{a_2} = 11,657$

Medição de	$\beta_{1\ 1-2}$	$\beta_{1\ 1-1}$	$\beta_{1\ 2-3}$	$\beta_{1\ 3-2}$	$\beta_{1\ 3-3}$	$\beta_{1\ 4-4}$
pH+pCd	-12,3709(58)	-3,96995(60)	-17,352(16)	-8,5528(26)	-13,7494(83)	-18,388(14)
pCd	-10,3290(82)	-3,9132(27)	-15,560(14)	-8,6121(26)	-----	-18,194(24)
pH	-----	-3,8318(76)	-----	-8,2944(19)	-13,7630(17)	-18,3357(93)

Tabela 2.8.5

Valores (logarítmos) de constantes de formação a 25°C e $I=0,1M(KNO_3)$, correspondentes a equilíbrios do tipo: $\beta_{p\ q\ r} = \frac{|Cd_pL_qH_{2q+r}|}{|C_d|^p|LH_2|^q|H|^r}$, sendo $LH_2 = CMImH^+$

Parâmetros fixos:

$pK_{ag} = 13,85$; Protólises de LH_2^+ : $pK_{a_1} = 7,560$; $pK_{a_2} = 12,126$

Medição de	$\beta_{1\ 2-2}$	$\beta_{1\ 2-1}$	$\beta_{1\ 3-3}$	$\beta_{1\ 3-2}$	$\beta_{1\ 4-3}$
pH+pCd	-10,340(51)	-2,9166(76)	-15,7879(62)	-8,406(15)	-13,327(33)
pCd	-----	-3,120(29)	-15,630(17)	-7,773(32)	-----
pH	-10,311(22)	-2,7888(73)	-15,5940(73)	-7,902(29)	-----

Tabela 2.8.6

Valores (logaritmos) de constantes de formação a 25°C e $I=0,1\underline{M}(KNO_3)$, correspondentes a equilíbrios do tipo: $\beta_{p\ q\ r} = \dfrac{|Cd_pL_qH_{2q+r}|}{|Cd|^p|LH_2|^q|H|^r}$, sendo $LH_2 = CEImH^+$

Parâmetros fixos:

$pK_{ag} = 13,85$; Protólises de LH_2^+ : $pK_{a_1} = 7,517$; $pK_{a_2} = 12,211$

Medição de	$\beta_{1\ 1-1}$	$\beta_{1\ 2-2}$	$\beta_{1\ 2-1}$	$\beta_{1\ 2\ 0}$	$\beta_{1\ 4-4}$	$\beta_{1\ 4-2}$
pH+pCd	-5,322(40)	-10,679(34)	-2,935(81)	4,355(15)	-20,622(25)	-5,918(58)
pCd	-5,104(23)	-10,604(18)	-2,202(15)	4,216(28)	-----	-----
pH	-----	-10,3221(25)	-3,239(16)	-----	-----	-----

2.8.2 - Resultados e sua discussão

Na apresentação dos resultados obtidos para as constantes de formação dos complexos de catião cádmio(II) com CIm, CMIm e CEIm e na sua discussão seguiu-se uma forma idêntica à usada nos sistemas anteriores (ver 2.3.2).

Na tabela 2.8.4 (CIm), 2.8.5 (CMIm) e 2.8.6 (CEIm) apresentam-se os valores das constantes globais determinadas, a 25°C, com base em dados de pH, de pCu e de pH e pCu.

Para o sistema catião cádmio(II)-CIm elaboram-se, pelo processo descrito no apêndice 4 diagramas de distribuição a pH constante e a pLH constante. Os referidos diagramas são apresentados na figura 2.8.1.Tal como no caso do catião cobre(II) e por razões idênticas (ver 2.6.2), não se apresentam os diagramas de distribuição para os complexos de CMIm e CEIm.

A composição das soluções utilizadas nos ensaios em que foi obtida cada uma das constantes globais de formação $\beta_{p\,q\,r}$, pode ler-se nas tabelas 2.8.1 (CIm), 2.8.2 (CMIm) e 2.8.3 (CEIm).

2.8.2.1 - Espécies de carga 2+

Os equilíbrios associados às constantes de formação $\beta_{p\,q\,r}$, com p=1, q=1,...,6 e r=-q são estequeometricamente idênticos aos apresentados para o sistema catião cobre(II)-imidazola (ver 2.5.2.1, equilíbrios 1-6).

Os valores das constantes de formação parciais, K, e globais, β, obtidos para o sistema catião cádmio(II)-CIm com base na medição de pH, de pCd e de pH e pCd conjuntamente,são apresentados na tabela 2.8.7. Como mostra a tabela 2.8.7 existe uma concordância razoável entre os valores obtidos para uma mesma constante de formação a partir da medição experimental das diferentes variáveis (em número e em espécie).

Na tabela 2.8.8 são apresentados valores das constantes de formação parciais, K, e globais, β, obtidos a 25°C, com base na medição de pCd e pH, para os complexos de catião cádmio(II) com CIm, CMIm, CEIm e Im (este último para comparação de resultados).

Os complexos de CEIm e também, em certa medida, os de CMIm, foram estudados em condições de meio restritas, pelas razões referidas em 2.8.1.1. Além disso, e como foi referido em 2.8.1.2, a qualidade estatísti

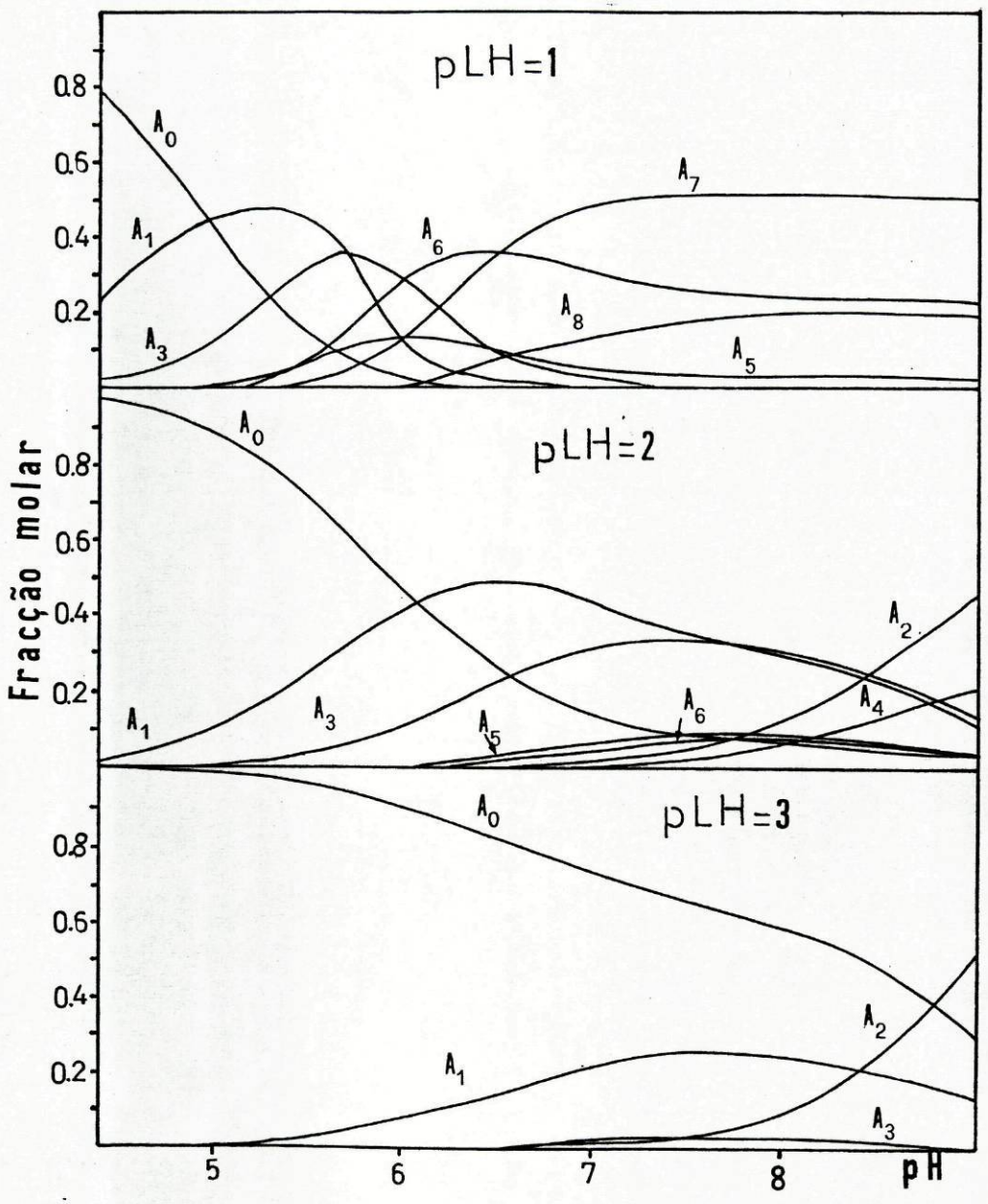


Figura 2.8.1.a - Diagrama de distribuição dos complexos de CIM, LH, a pLH constante: A_0=Cd(II); A_1=CdLH; A_2=CdL; A_3=CdL_2H_2; A_4=CdL_2H; A_5=CdL_3H_3; A_6=CdL_4H_4; A_7=CdL_5H_5; A_8=CdL_6H_6.

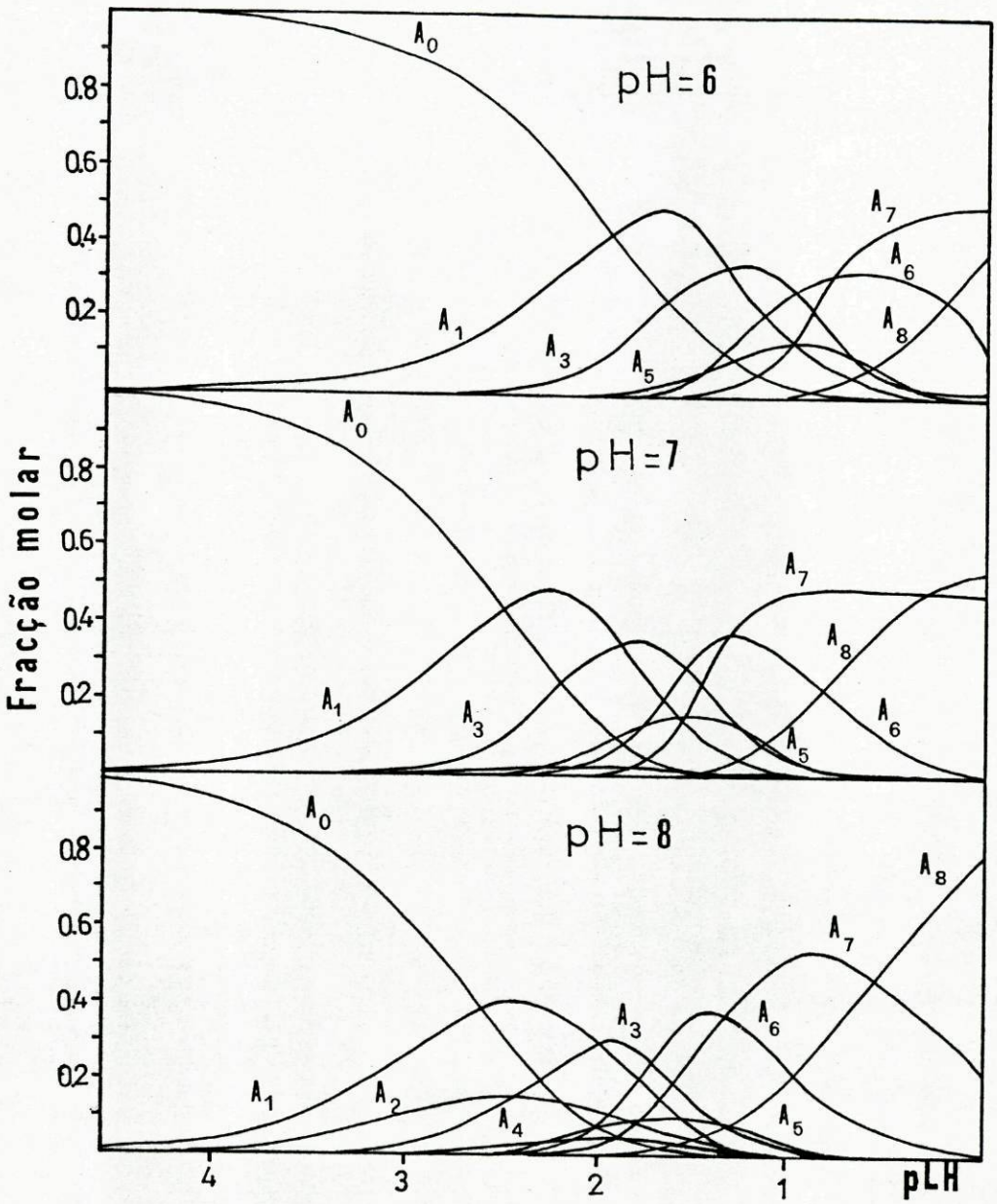


Figura 2.8.1.b - Diagramas de distribuição do sistema catião cádimo(II)-CIm a pH constante: A_0=Cd(II); A_1=CdLH; A_2=CdL; A_3= $=CdL_2H_2$; A_4=CdL_2H; A_5=CdL_3H_3; A_6=CdL_4H_4; A_7=CdL_5H_5; A_8=CdL_6H_6.

Tabela 2.8.7

Valores (logarítmos) das constantes de formação parciais, K, e globais, β, a 25°C e I=0,1M(KNO_3) para o sistema Cd(II)-CIm

Medição de	$K_1=\beta_1$	K_2	β_2	K_3	β_3	K_4	β_4	K_5	β_5
pCd+pH	2,634	2,021	4,655	1,407	6,063	1,965	8,028	1,357*	9,387*
pCd	2,691	1,905	4,596	----	----	----	8,222	----	----
pH	2,772	----	----	----	6,049	2,031	8,080	----	----

* Resultados obtidos numa única série de determinações.

Tabela 2.8.8

Valores (logaritmos) das constantes de formação parciais, K , e globais, β , calculadas a 25°C e $I=0,1\underline{M}(KNO_3)$, para vários sistemas de catião cádmio(II).

Ligando (LH)	$K_1=\beta_1$	K_2	β_2	K_3	β_3	K_4	β_4	K_5	β_5	K_6	β_6
CIm	2,634	2,021	4,655	1,407	6,063	1,965	8,028	1,357*	9,387*	----	----
CMIm	----	----	4,780	----	6,892	----	----	----	----	----	----
CEIm	2,195	2,159	4,354	----	----	----	9,445	----	----	----	----
Im	2,515	2,455	4,970	1,647	6,617	1,308	7,925	1,357	9,395	1,305	10,700

* Resultados obtidos numa única série de determinações

ca dos resultados obtidos para estes sistemas é inferior à dos complexos de CIm (e de Im). Nestas condições é razoável esperar que os valores das constantes de formação determinadas para estes sistemas sejam menos precisos do que os determinados nos restantes.

Por outro lado, para CMIm e CEIm não foi possível determinar algumas das constantes parciais e globais de formação e os escassos resultados disponíveis (como se pode verificar na tabela 2.8.8) não permitem tirar conclusões quanto à eventual influência dos substituintes alquilo (na posição 2) na estabilidade de ligações $\geqslant$N(3)-Cd(II).

Por estas razões, limitou-se a análise comparativa de complexos de catião cádmio(II) aos ligandos Im e CIm.

Comparativamente com o sistema Cd(II)-Im, as constantes de formação dos complexos de CIm são superiores ao que seria de esperar se se atendesse apenas ao carácter básico ($pK_a(LH_2^+)$) dos dois ligandos. Por outro lado, verifica-se que enquanto nos complexos de Im os valores das constantes parciais de formação decrescem regularmente com o aumento do número de coordenação, nos complexos de CIm K_3 é significativamente menor que K_4. Estes resultados podem explicar o facto de $\beta_{1\ 3\ -3}$ ter sido ajustada apenas no ensaio B, tabela 2.8.1, e similares; como mostra a tabela 2.8.1, nos restantes ensaios $\beta_{1\ 3\ -3}$ ou foi rejeitada ou apresentava um desvio padrão muito elevado. Relativamente a $\beta_{1\ 2\ -2}$ e $\beta_{1\ 4\ -4}$ o comportamento do sistema foi oposto: a tabela 2.8.1 evidencia que $\beta_{1\ 2\ -2}$ foi ajustada em todos os ensaios efectuados e $\beta_{1\ 4\ -4}$ nos ensaios efectuados para $C_{LH_0}/C_{M_0} \geqslant 3{,}8$ (ensaios C, D, E e F).

Semelhantemente ao que sucede com a Im, os resultados obtidos para CIm levam a admitir a existência em solução de complexos com estequiometria 1:5 e 1:6 : de facto, nos ensaios efectuados com maior excesso de ligando (ensaio F da tabela 2.8.1) verificou-se que a inclusão de $\beta_{1\ 5\ -5}$ e $\beta_{1\ 6\ -6}$ nos modelos de cálculo permitia melhorar a qualidade estatística dos resultados. No entanto, os valores obtidos para as referidas constantes, $\log \beta_{1\ 5\ -5} = -23{,}635(27)$ e $\log \beta_{1\ 6\ -6} = -29{,}65(26)$, carecem de confirmação e devem ser entendidos como valores aproximados, uma vez que não se fizeram determinações para quocientes ligando/catião metálico superiores a 6,6. Particularmente, no caso de $\beta_{1\ 6\ -6}$, o valor determinado é altamente impreciso (elevado valor do respectivo desvio padrão, σ) o que não permite que sejam tiradas conclusões de carácter quantitativo a seu respeito. Quanto a β_5 (associada a $\beta_{1\ 5\ -5}$), a tabela 2.8.8 evidencia que o seu valor é muito próximo para os ligandos CIm e Im; com β_4 sucede algo de semelhante.

2.8.2.2 - Espécies de carga 1+ (desprotonadas)

Constantes globais de formação, associadas a equilíbrios de desprotonação, foram ajustadas exclusivamente* para o ligando CIm (semelhantemente ao que sucedeu no caso do catião cobre(II)). Concretamente, foram determinadas $\beta_{1\ 1\ -2}$ e $\beta_{1\ 2\ -3}$.

Os equilíbrios associados à $\beta_{1\ 1\ -2}$ são estequeometricamente análogos aos apresentados em 2.5.2.2 (relativamente a complexos de Im). Os equilíbrios associados a $\beta_{1\ 2\ -3}$ são do mesmo tipo, pelo que não serão expressamente equacionados.

Nos cálculos e na análise dos resultados seguir-se-á um processo idêntico ao usado para os complexos de catião cobre(II), em 2.6.2.2.

Hipótese A: Formação de complexos com os ligandos mistos anião hidróxido e 1-(2-carbamoiletil)imidazola (LH). Admitindo, por hipótese, a formação dos complexos mistos $Cd(OH)CIm^{+}$ e $Cd(OH)CIm_2^{+}$ determinaram-se as respectivas constantes de formação, a 25°C: $\beta^{Cd}_{Cd(OH)CIm^{+}} = 10^{8,088}$ e $\beta^{Cd}_{Cd(OH)CIm_2^{+}} = 10^{9,710}$. Verifica-se, tal como no caso da Im, que estes valores são significativamente maiores do que os dos complexos binários de ligando heterocíclico, com o mesmo número de coordenação, $\beta^{Cd}_{CdCIm_2^{2+}} = 10^{4,655}$ e $\beta^{Cd}_{CdCIm_3^{2+}} = 10^{6,063}$, e ligeiramente menores do que os hidrocomplexos binários correspondentes: $\beta^{Cd}_{Cd(OH)_2} = 10^{9,47}$ (25°C, I=1M(KNO_3))[1] e $10^{8,70}$ (25°C, I→0)[2] e $\beta^{Cd}_{Cd(OH)_3} = 10^{10,3}$ (25°C, I=3M($NaClO_4$))[1].

O valor da constante de formação do complexo misto Cd(OH)CIm, $10^{8,088}$ é próximo (embora ligeiramente superior) ao do respectivo complexo misto de imidazola, $10^{7,8}$. Comportamento semelhante se verifica com as constantes de formação dos respectivos complexos binários, $Cd(LH)^{2+}$: $10^{2,634}$ (CIm) e $10^{2,515}$ (Im).

---

* *De referir que, no estudo do sistema catião cádmio(II)-CMIm, concretamente no ensaio B da tabela 2.8.3 e similares, foi ajustada* $\beta_{1\ 2-3} = 10^{18,385}$ *num modelo de cálculo que, do ponto de vista estatístico, é de qualidade semelhante a outros modelos analisados onde apenas se admitia a formação de espécies de carga igual ou superior a 2+.*

A partir dos valores de $\beta_{1\ 1\ -2}$ e de $\beta_{1\ 2\ -3}$ calcularam-se também as constantes de acidez dos complexos 1:1 e 1:2 de CIm: $pK_a(CdCIm^{2+})$= =8,670 e $pK_a(CdCIm_2^{2+})$=8,799. Contudo, dadas as discrepâncias existentes nos valores publicados para a constante de acidez do aquocomplexo de Cd(II), a que se fez referência em 2.7.2.2, não tem significado comparar as forças relativas dos ácidos Cd(II)(aq.) e $CdCIm^{2+}$(aq.).

Hipótese B: Formação de complexos binários contendo 1-(2-carbamoiletil)imidazola na forma desprotonada (L). Admitindo, por hipótese, que a desprotonação ocorre numa molécula de CIm constata-se que, relativamente ao ligando livre, pK_a(CIm)=11,657 (tabela 2.2.5), se verifica um abaixamento de pK_a de 2,987 unidades no complexo 1:1 ($pK_a(CdCIm^{2+})$=8,670) e de 2.858 unidades no complexo 1:2 ($pK_a(CdCIm_2^{2+})$=8,799).

Relativamente ao ligando livre verifica-se que o abaixamento de $pK_a(CdLH^{2+})$ é menor para CIm do que para Im (pK_a(Im)-$pK_a(CdIm^{2+})$≃4,0 unidades). No entanto, a imprecisão com que foi determinado $pK_a(CdIm^{2+})$ (ver 2.7.2.2) retira parcialmente significado a esta comparação.

2.8.2.3 - Espécies de carga >2 (protonadas)

Os equilíbrios associados às constantes de formação de espécies protonadas: $\beta_{p\ q\ r}$, com $-q<r<0$, são semelhantes aos referidos em 2.6.2.3, a propósito dos complexos de catião cobre(II), uma vez que a sequência de cálculo utilizada foi a mesma nos dois casos (ver 4.2.1.6).

O número de constantes de formação deste tipo é muito limitado e diz respeito apenas a complexos de CMIm e CEIm. Concretamente foram determinadas: $\beta_{1\ 2\ -1}$, $\beta_{1\ 3\ -2}$ e $\beta_{1\ 4\ -3}$ para CMIm e $\beta_{1\ 2\ -1}$, $\beta_{1\ 2\ 0}$ e $\beta_{1\ 3\ -2}$ para CEIm (ver tabelas 2.8.5 e 2.8.6, respectivamente)

Nos casos em que se dispunha de dados suficientes efectuou-se o cálculo da constante de acidez de cada um dos complexos protonados, obtendo-se os seguintes resultados:

Sistema Cd(II)-CMIm: $pK_{a_{1\ 2\ -1}} = 7,423$ e $pK_{a_{1\ 3\ -2}} = 7,382$

Sistema Cd(II)-CEIm: $pK_{a_{1\ 2\ -1}} = 7,744$ e $pK_{a_{1\ 2\ 0}} = 7,290$

Os escassos resultados de que se dispõe não permitem efectuar uma análise comparativa com significado. Contudo, é interessante notar que os valores de pK_a dos complexos protonados são, em todos os casos, da ordem de grandeza do pK_a do respectivo ligando livre: $pK_a(CMImH^+)=7,560$ e $pK_a(CEImH^+)=7,517$ (ver tabela 2.2.5). Além disso, este tipo de equilíbrios foi encontrado exclusivamente nos ligandos mais básicos.

As tabelas 2.8.2. e 2.8.3 evidenciam que, em todas os ensaios efectuados para os sistemas de catião cádmio(II) com CMIm e CEIm, os modelos de cálculo mais correctos incluem espécies protonadas ou, por outras palavras, espécies catiónicas de carga superior a 2. No caso de CIm (tabela 2.8.1) o comportamento foi diferente, não tendo sido ajustada nenhuma constante de formação deste tipo, nas condições experimentais em que foi efectuado o estudo do sistema. Relativamente a este aspecto tem interesse comparar os resultados obtidos, em condições experimentais semelhantes, para os sistemas catião cádmio(II) com CIm (ensaios B e C da tabela 2.8.1) e com CMIm (ensaios B e C da tabela 2.8.2): verifica-se que enquanto no primeiro caso (ligando menos básico, $pK_a(CImH^+)=6,604$) as constantes de formação ajustadas correspondem a espécies de carga $\leqslant 2+$, no segundo caso as constantes de formação ajustadas correspondem a espécies de carga $\geqslant 2+$.

As considerações formuladas no parágrafo anterior e o facto de o valor de pK_a de cada um dos complexos protonados ser próximo do valor de pK_a da forma catiónica do ligando livre permitem concluir que os resultados obtidos para os complexos de catião cádmio(II) nos sistemas em discussão são semelhantes aos obtidos para os complexos dos catiões prata(I) e cobre (II), pelo que são válidas neste caso as considerações formuladas em 2.4.2.3 (no caso do catião prata(I)) e em 2.6.2.3 (no caso do catião cobre(II)). Em 2.9.3, adiante, é feita uma análise global dos resultados obtidos para espécies protonadas nos diversos sistemas estudados.

BIBLIOGRAFIA

1 - Sillén e Martell, Ed., "Stability constants of metal-ion complexes", Special Publication nº 17, The Chemical Society, Londres, 1964.

2 - Sillén e Martell, Ed., "Stability constants of metal-ion complexes, Supplement nº 1", Special Publication nº 25, The Chemical Society, Londres, 1971.

2.9 - ANÁLISE GLOBAL DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Como complemento do que foi referido nos capítulos anteriores (2.1 a 2.8), vai-se fazer, neste capítulo, uma comparação e interpretação global dos resultados obtidos em todos os sistemas estudados.

Esta análise não pode ser tão completa quanto se desejaria por falta de dados completos em alguns sistemas, devido a problemas de formação de compostos insolúveis que impediram a sua obtenção.

Por uma questão de uniformidade, na discussão dos resultados serão seguidos procedimentos semelhantes aos utilizados nos capítulos anteriores (2.3-2.8). Assim, pelas razões referidas em 2.3.2, serão analisados apenas os resultados obtidos com base na medição conjunta de pH e pM. As discrepâncias eventualmente existentes entre os valores das constantes de formação obtidos com base na medição de duas variáveis e os obtidos com base na medição de uma única, pH ou pM, serão alvo de discussão (e, na medida do possível, interpretação), no capítulo 3.4. Como anteriormente, serão analisadas separadamente as constantes de formação correspondentes a complexos de carga eléctrica igual à do ião central (em que o ligando intervém na forma neutra), a complexos de carga eléctrica inferior à do ião central (com ligandos desprotonados) e complexos de carga eléctrica superior a do ião central (com ligandos protonados).

2.9.1 - Complexos binários de carga eléctrica igual à do ião central

Na tabela 2.9.1 foram coligidos os valores das constantes de formação parciais, K, e globais, β, dos complexos binários com os ligandos dos derivados da imidazola incluidos neste estudo, na forma neutra, determinadas a 25°C, para todos os sistemas estudados.

A tabela 2.9.1 mostra que, para um mesmo ligando e para um mesmo valor de q, os valores de K_q decrescem do catião cobre(II) para o catião cádmio(II) pela ordem: Cu(II)>Ag(I)>Cd(II). Esta ordem de variação é comum a numerosos sistemas, sendo a estabilidade dos complexos de catião cobre(II), de configuração d^9, devida, em parte, à contribuição da energia de estabilização do campo do ligando[1] que é nula para os catiões prata(I) e cádmio(II) (d^{10}). Para o grau de estabilidade elevado que os complexos de catião cobre(II) apresentam com numerosos ligandos, contribui a configuração electrónica deste catião que é particularmente favorável ao efeito de Janh-Teller: a distorção tetragonal da simetria octaédrica pode proporcionar uma estabilidade adicional[2].

Outros factores, tais como formação de ligações π catião metálico → ligando e carácter macio[3] dos catiões metálicos, têm bastante importância na ordem relativa de estabilidade dos complexos, sendo difícil, senão impossível, avaliar o grau de contribuição que cada factor desempenha em cada caso particular. Estes aspectos serão abordados ao longo da discussão.

Comparando, na tabela 2.9.1, os valores de β_1 e β_2 para diferentes sistemas com 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas verifica-se, para um mesmo catião metálico, a existência de uma certa tendência para o aumento das constantes de estabilidade no mesmo sentido do aumento da afinidade dos respectivos ligandos, em solução, para o protão (valor de $pK_a(LH_2^+)$). Este efeito é particularmente notório nos valores de β_1 e β_2 para os complexos dos catiões prata(I) e cádmio(II) com os ligandos CIm e CMIm (ver figura 2.9.1); os complexos com CEIm fogem a esta correlação (ver discussão adiante). A tendência para o aumento das constantes de estabilidade no mesmo sentido do aumento de basicidade do ligando verifica-se também para outros complexos de catião prata(I) estudados neste trabalho, concretamente com Im, 1-MIm e 1,2-DMIm, e por outros autores, com imidazolas[4] e pirazolas[5], e ainda para outros complexos de catião cádmio(II), onde este se encontra coordenado a azoto piridínico[6].

Tabela 2.9.1

Resultados globais, a 25°C, para as constantes dos equilíbrios (logaritmos) $M + qLH \rightleftharpoons M(LH)_q$

Sistema	$K_{a_1}(LH_2^+)$	$K_1 = \beta_1$	K_2	β_2	K_3	β_3	K_4	β_4	K_5	β_5	K_6	β_6
Im	-7,00											
Ag(I)		3,06	3,91	6,97	----	----	----	----	----	----	----	----
Cd(II)		2,52	2,46	4,97	1,65	6,62	1,31	7,92	1,36	9,40	1,30	10,70
Cu(II)		4,20	4,13	8,33	3,38	11,71	2,45	14,16	1,72	15,88	1,88	17,76
CIm	-6,60											
Ag(I)		3,06	3,54	6,60	----	----	----	----	----	----	----	----
Cd(II)		2,63	2,02	4,66	1,41	6,06	1,96	8,03	1,36[a]	9,39[a]	----	----
Cu(II)		4,01	3,94	7,95	2,48	10,42	2,84	13,26	1,37	14,63	2,38	17,01
CMIm	-7,56											
Ag(I)		3,16	3,84	7,00	----	----	----	----	----	----	----	----
Cd(II)		----	----	4,78	2,11	6,89	----	----	----	----	----	----
Cu(II)		----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	15,72
CEIm	-7,52											
Ag(I)		3,04	3,55	6,59	----	----	----	----	----	----	----	----
Cd(II)		2,20	2,16	4,35	----	----	----	----	----	----	----	----
Cu(II)		----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	15,12
1-MIm[b]	-7,02											
Ag(I)		3,28	3,50	6,78	----	----	----	----	----	----	----	----
1,2-DMIm[b]	-8,05											
Ag(I)		----	----	7,08	----	----	----	----	----	----	----	----

a - Resultados obtidos numa única série de determinações; b - Resultados preliminares.

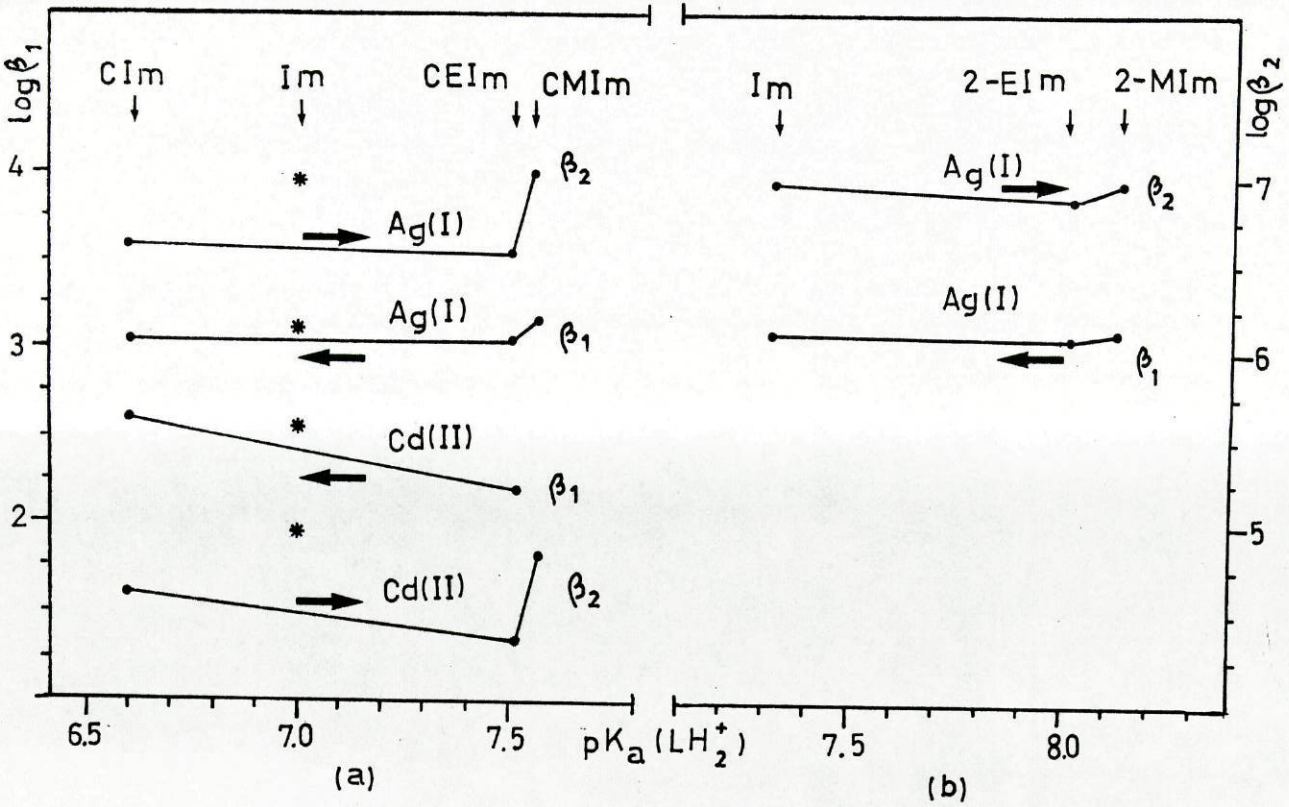


Figura 2.9.1 - Constantes de formação de complexos 1:1 e 1:2 de imidazola e derivados em função do pK_a da forma catiônica do ligando: (a) valores obtidos neste trabalho; (b) valores da literatura[4].

Como se sabe, o catião prata(I) é um catião macio[3] que forma com o azoto piridínico uma ligação com carácter predominantemente covalente do tipo σ. A explicação dada frequentemente quer para o aumento de basicidade dos ligandos quer para o aumento de estabilidade dos complexos de catião prata(I) nas imidazolas[4] e pirazolas[5], provocados pela presença do grupo $-CH_3$ num átomo de carbono adjacente ao azoto coordenador, é uma maior densidade electrónica σ junto deste último. Neste caso (complexos de catião prata 1:1 e 1:2), o impedimento estérico provocado pela presença do substituinte metilo é insuficiente para compensar o efeito referido anteriormente. No caso de CEIm, porém, os valores de β_1 e β_2 são inferiores ao que seria de esperar atendendo apenas ao valor de pK_a do ligando, provavelmente devido à existência de impedimento estérico, provocado pela presença do substituinte etilo na posição 2 do anel imidazólico[4].

Embora o catião cádmio(II) não apresente um carácter tão macio[3] como o catião prata(I) comporta-se, no que diz respeito à variação das constantes de estabilidade dos complexos com a basicidade do ligando, de modo semelhante a este último.

No caso do catião cobre(II), os resultados obtidos com os ligandos CMIm e CEIm são insuficientes para permitir uma análise desse tipo. Contudo, os valores de β_6, a única constante de estabilidade determinada para os ligandos CIm, CMIm e CEIm (embora em condições francamente desfavoráveis nos dois últimos casos, devido à existência de grande excesso de ligando em solução) indicam que o catião cobre(II) se comporta de modo diferente dos restantes: a estabilidade do complexo 1:6 diminui à medida que aumenta o carácter básico do ligando. Estes resultados são compatíveis com os obtidos por outros autores, para ligandos com estruturas comparáveis, nomeadamente alquilimidazolas[6-15], que tem sido explicados por uma redução das propriedades aceitadoras π do anel imidazólico, devido aos efeitos hiperconjugativo e indutivo dos grupos alquílicos, bem como por impedimentos estéricos devidos à presença dos referidos substituintes no carbono adjacente ao azoto piridínico ($\geqslant N(3)$)[6,9,10].

Embora o catião cádmio(II) apresente, tal como o catião prata(I), uma configuração electrónica d^{10}, existem diferenças de raio iónico e de acção polarizante nos dois catiões. O facto de o catião cádmio(II) apresentar um carácter intermédio entre duro e macio, tal como o catião cobre(II), permite compreender que também ocorram analogias de comportamento entre estes dois catiões, como se verá seguidamente.

Um dos aspectos em que se verifica semelhanças no comportamento dos catiões cobre(II) e cádmio(II), ocorre no caso dos complexos destes catiões com os ligandos CMIm e CEIm. Como foi referido nos capítulos 2.6 (complexos de catião cobre(II)) e 2.8 (complexos de catião cádmio(II)), o estudo destes sistemas foi dificultado e limitado pela formação de espécies insolúveis a pH>7, mesmo para níveis de concentrações relativamente baixos. Este comportamento não é, no entanto, característico das 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas estudadas em particular, pois ocorre frequentemente em derivados da piridina[16] e da imidazola[6] com substituintes alquilicos em carbonos adjacentes ao átomo de azoto coordenador. De referir que, no decorrer do trabalho realizado, se fizeram estudos preliminares sobre o sistema catião cobre(II) - 1,2-DMIm a pH>7, tendo-se deparado com uma situação inteiramente semelhante. Tal como sucede em sistemas comparáveis[6,16,17], presume-se que nos sistemas em discussão ocorra a formação de hidroxocomplexos insolúveis em meio neutro ou alcalino. Para a formação de hidroxocomplexos de CMIm e CEIm contribui certamente o facto de ser relativamente baixa a estabilidade dos respectivos complexos binários com ligando heterocíclico devido, no caso do catião cobre(II), à presença de substituintes alquilo na posição 2, a que já se fez referência anteriormente; no caso do catião cádmio(II) este efeito é menos notório visto que os complexos deste catião com imidazolas são, na generalidade, pouco estáveis.

A tabela 2.9.1 mostra ainda que, para todos os complexos de catião prata(I) estudados, K_2 é invariavelmente maior que K_1. Esta característica, que é comum a todos os sistemas de catião prata(I) com imidazolas[4] e pirazolas[5], não se verifica para outros catiões metálicos, como por exemplo cobre(II) e cádmio(II), e está provavelmente associada à grande estabilidade conferida aos complexos 1:2 de catião prata(I) pela configuração linear[18,19].

Para geometrias envolvendo números de coordenação superiores a 2, em que a configuração não é linear, efeitos repulsivos entre moléculas de ligandos, ou mesmo impedimentos estéricos, provocam normalmente um abaixamento progressivo dos valores das sucessivas constantes de formação parciais. É o que acontece para os catiões cádmio(II) e cobre(II) em todos os sistemas estudados (ver tabela 2.9.1 e figura 2.9.2) e na generalidade dos sistemas que envolvem imidazola (ver tabelas 2.5.6 (catião cobre(II)) e tabela 2.7.5 (catião cádmio(II))), derivados da imidazola[6,9], pirazolas[10] e piridinas[16]. É, no entanto, interessante notar que, enquanto nos complexos de catião cobre(II) e de catião cádmio(II) com Im, com 2-MIm[15] e com outros derivados alquílicos da Im[9,12,14], e verifica um decréscimo regular dos valo

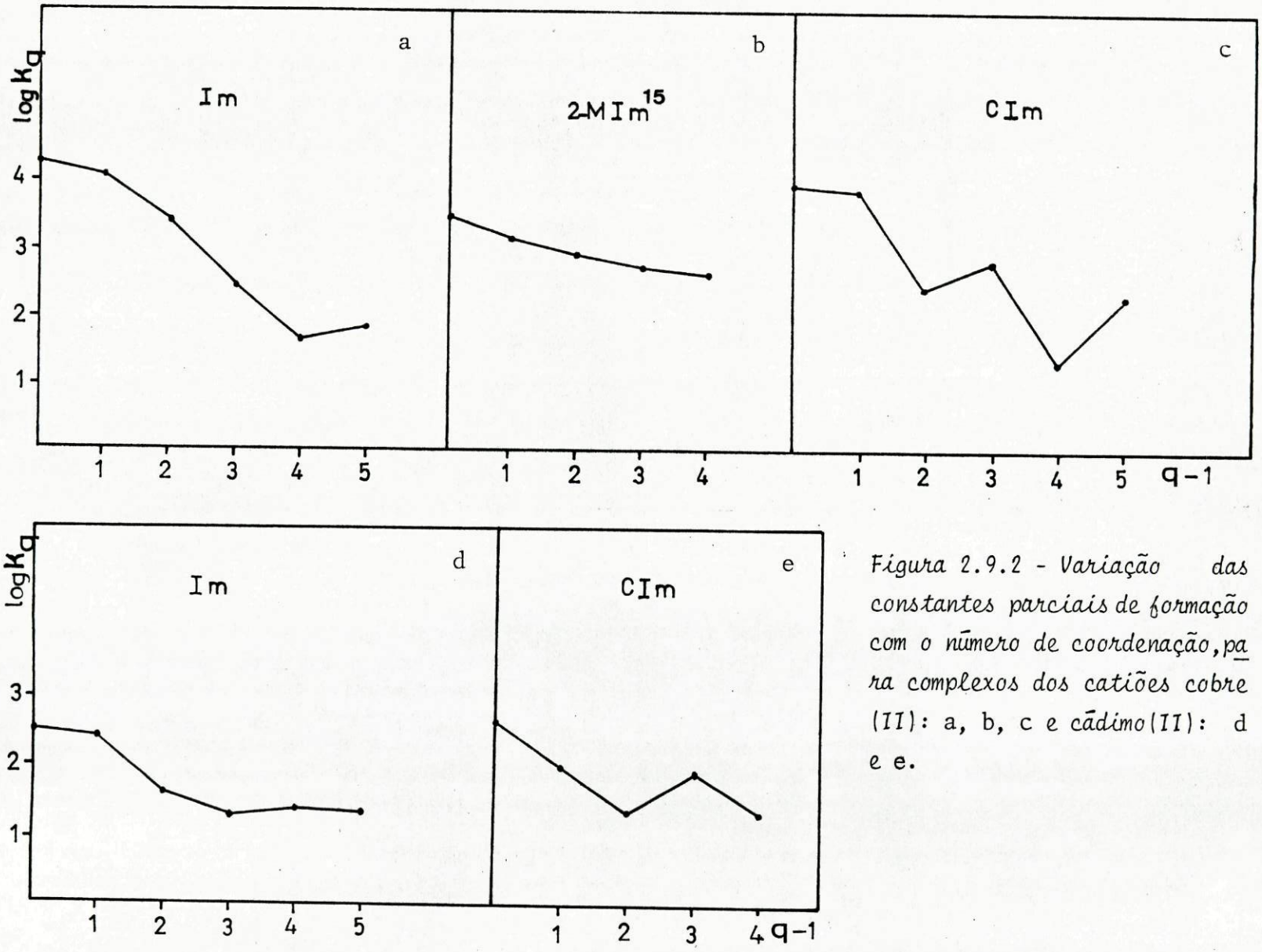


Figura 2.9.2 - Variação das constantes parciais de formação com o número de coordenação, para complexos dos catiões cobre (II): a, b, c e cádimo(II): d e e.

res de K_q à medida que q aumenta, o mesmo não acontece nos complexos com CIm (ver figura 2.9.2): os valores de K_4 e K_6, para o catião cobre(II), e de K_4, para o catião cádmio(II) (não foi possível determinar K_6), são nitidamente superiores aos correspondentes valores de K_3 e K_5. Crow e Westwood[10] encontraram um comportamento semelhante no sistema catião níquel(II) com pirazola (existência de flutuação no diagrama $\log K_q = f(q)$, em contraste com o decréscimo regular de K_q no caso dos complexos de mesmo catião com imidazola[7]). Crow e Westwood[10] efectuaram uma análise comparativa dos diagramas $\log K_q = f(q)$ para os sistemas de catião níquel(II) com imidazola, amoníaco, piridina e pirazola (usando dados da literatura para os três primeiros) e concluiram que as flutuações aumentam à medida que baixa o carácter básico do ligando heterocíclico. Com base nessa evidência experimental, os referidos autores admitiram, como provável, que nos ligandos menos básicos a ligação por rectrodoação π predominaria relativamente à ligação σ ligando → catião metálico; com base neste pressuposto deveria verificar-se uma variação mais regular de $\log K_q$ com q nos complexos de pirazola com catiões d^{10}, tais como zinco(II) e cádmio(II)[10].

Os resultados obtidos neste trabalho não confirmam inteiramente a teoria de Crow e Westwood[10], por duas razões: por um lado, a basicidade da CIm é próxima da da Im, embora seja ligeiramente inferior; por outro lado, o catião cádmio(II), com configuração electrónica d^{10}, e o catião cobre (II), com configuração electrónica d^9, comportam-se de modo semelhante. O tipo de comportamento observado pode eventualmente ser devido a uma variação no modo de coordenação dos ligandos à medida que aumenta o número de coordenação, mas os dados obtidos são insuficientes para comprovar esta hipótese.

Finalmente, verifica-se que a elevada estabilidade dos complexos de catião cobre(II) com CIm, com números de coordenação 4 e 6, poderá estar, em certa medida, relationada com a tendência para ocorrem, neste sistema, complexos protonados particularmente estáveis com estes mesmos números de coordenação. Este aspecto será discutido em 2.9.3.

2.9.2 - Complexos de carga eléctrica inferior à do catião metálico (complexos desprotonados)

Na maioria dos sistemas estudados neste trabalho detectou-se a ocorrência de complexos 1:1 e 1:2 monodesprotonados relativamente ao ligando na forma neutra.

Como foi referido nos capítulos anteriores, os dados potenciométricos de que se dispõe não permitem afirmar com segurança qual o átomo ou o grupo que sofre desprotonação. Por essa razão, fundamentalmente duas hipóteses possíveis devem ser consideradas em alternativa.

HIPÓTESE A: Formação de complexos com os ligandos mistos anião hidróxido e ligando heterocíclico. Nesta hipótese admite-se que a desprotonação possa eventualmente ocorrer numa molécula de água da esfera de coordenação, com formação de hidroxocomplexos mistos.

Com o fim de procurar suporte experimental para esta hipótese, calcularam-se os valores do parâmetro $\Delta\log K_{rs}$, que mede a estabilidade dos complexos ternários $M_p(OH)_rL_sH_s$ (LH é a forma neutra do ligando heterocíclico) relativamente aos binários, através da expressão[20,21]

$$\Delta\log K_{rs} = \log \beta_{1rs} - (\log \beta_{1r0} + \log \beta_{10s})$$

Os valores experimentais das contantes de estabilidade dos complexos e os respectivos valores calculados deste parâmetro são apresentados na tabela 2.9.2. No caso dos sistemas constituídos pelos catiões cobre(II) e cádmio (II) com os ligandos mais básicos (CMIm e CEIm), a formação de espécies insolúveis a pH $\gtrsim$ 7 impediu a obtenção de valores de constantes de estabilidade para os complexos desprotonados.

Os resultados mostram que para os complexos de catião prata(I) os valores de $\Delta\log K_{1\,1}$ são da mesma ordem de grandeza para todos os sistemas estudados, o que sugere que todos os complexos 1:1 desprotonados têm o mesmo tipo de estrutura; o mesmo se passa relativamente a $\Delta\log K_{1\,2}$ e complexos 1:2 desprotonados. Para os complexos dos outros catiões, embora os dados experimentais sejam muito mais limitados, parece poder-se tirar conclusões análogas (apenas para os complexos 1:1 desprotonados). As grandezas de $\Delta\log K_{1\,1}$ e $\Delta\log K_{1\,2}$ para os complexos de catião prata(I) são particularmente elevadas, indicando existir uma forte tendência para a formação de hidroxocomplexos mistos.

Tabela 2.9.2

Constantes de estabilidade (logarítmos), a 25°C e $I = 0,1\underline{M}(KNO_3)$, e parâmetros $\Delta \log K_{r\,s}^{a}$ e $\Delta \log K_{a}^{b}$

Sistema	β^{M}_{MLH}	$\beta^{M}_{M(LH)_2}$	β^{M}_{MOH}	$\beta^{M}_{M(OH)LH}$	$\beta^{M}_{M(OH)L_2H_2}$	$\Delta\log K_{r\,s}$		$K_a(LH)$	$K_a(MLH^{n+})$	$K_a(ML_2H_2)^{n+}$	$\Delta\log K_a(\ldots)$	
						$r\,s = 11$	12				MLH^{n+}	$ML_2H_2^{n+}$
Im-Ag(I)	3,06	6,97	1,85[c]	10,95	12,72	6,04	3,90	-12,59	-5,96	-8,11	6,63	4,48
Ag(I)[d]	3,34	7,55	3,12	9,44	----	2,98	----		-8,11	----	----	----
Cd(II)	2,52	4,97	6,08[e]	7,8	----	-0,8	----	-12,59	-8,6	----	3,9	----
Cd(II)[f]	3,09	5,50	4,02	7,63	----	0,52	----		-9,68	----	----	----
Cu(II)	4,12	8,33	6,66[g]	11,20	14,5	0,42	-0,5	-12,59	-6,81	-7,3	5,78	5,2
Cu(II)[h]	4,64	8,60	6,22	11,72	----	0,86	----		-7,18	----	----	----
CIm-Ag(I)	3,06	6,60	1,85[c]	10,69	12,32	5,78	3,97	-11,66	-6,22	-8,13	5,43	3,52
Cd(II)	2,63	4,66	6,08[e]	8,09	9,71	0,63	-1,03	-11,66	-8,67	-8,80	2,99	2,86
Cu(II)	4,01	7,95	6,66[g]	11,85	14,36	1,18	-0,25	-11,66	-6,01	-7,45	5,65	4,21
CMIm-Ag(I)	3,16	7,00	1,85[c]	10,23	12,05	5,22	3,21	12,13	-6,78	-8,80	5,34	3,33
CEIm-Ag(I)	3,04	6,59	"	10,02	11,44	5,13	3,00	12,21	-6,88	-9,01	5,33	3,20
1-MIm-Ag(I)[i]	3,26	6,74	"	10,10	12,16	4,99	3,54	12,14	-7,01	-8,43	5,13	3,71
1,2-DMIm-Ag(I)[i]	----	7,09	"	9,87	11,57	----	2,63	12,54	----	-9,37	----	3,17

a - Ver significado no texto; b - $\Delta\log K_a(ML_XH_X^{n+}) = \log K_a(LH) - \log K_a(ML_XH_X^{n+})$, sendo X = 1 e 2; c - Referência[22] (a força iônica foi corrigida para 0,1M); d - Referência[23]; e - Referência[24]; f - Referência[25]; g - Referência[26]; h - Referência[27]; i - Resultados preliminares.

No que diz respeito aos complexos de Im, estes resultados são compatíveis com os de Sjöberg *et al*[23,25,27]. Uma análise mais detalhada da tabela 2.9.2 mostra que o valor de $\Delta\log K_{11}$ calculado para o sistema catião prata(I)-Im a partir dos resultados de Sjöberg *et al*[23], determinados a força iónica 3M, é muito inferior ao obtido neste trabalho para força iónica 0,1M. Este tipo de comportamento (abaixamento de $\Delta\log K$ com o aumento da força iónica) é habitual quanto a formação de complexos mistos é acompanhada de variação de carga eléctrica[21,28,29].

No entanto, no caso dos catiões cobre(II) e cádmio(II), embora também ocorra variação de carga eléctrica na formação de complexos mistos, os valores de $\Delta\log K_{11}$ determinados neste trabalho e por Sjöberg *et al*[25,27] são mais semelhantes.

A tabela 2.9.2 evidencia, também, que a presença de substituintes alquilicos nas posições 1 e 2 do anel imidazólico reduz a estabilidade dos complexos ternários de catião prata(I) (recorda-se que no caso dos complexos binários o comportamento é diferente, e em certa medida oposto, conforme foi discutido em 2.9.1). Este facto sugere que a capacidade aceitadora π do ligando heteroaromático desempenha um papel importante na estabilidade dos complexos mistos, o que está de acordo com o que Sigel refre[28,30,31].

No caso do catião cobre(II), a presença de substituintes alquilícos no anel imidazólico, por limitarem a capacidade aceitadora π do ligando heteroaromático, reduzem não só a estabilidade dos complexos mistos mas também a estabilidade dos complexos binários com ligando heteroaromático, como se discutiu em 2.9.1. Estas considerações são compatíveis com o facto (embora não sejam justificativas dele) de não ter sido possível determinar constantes de formação de hidroxocomplexos ternários deste catião com os ligandos CMIm e CEIm.

Apesar da concordância obtida nos valores de $\Delta\log K_{rs}$ para os complexos dos diferentes ligandos com o mesmo catião metálico e de ser possível encontrar explicação teórica e apoio na literatura para a generalidade dos resultados obtidos, não se pode garantir, com base exclusivamente em dados potenciométricos, como os obtidos, que a desprotonação tem lugar em moléculas de água coordenada, já que a evidência reunida não é decisiva.

HIPÓTESE B - Formação de complexos binários com ligando heterocíclico na forma desprotonada. Os valores das constantes de desprotonação dos ligandos na forma livre e dos complexos 1:1 e 1:2, determinados para todos os sistemas estudados, foram também incluídas na tabela 2.9.2.

Admitindo, por hitótese, que,nos complexos,a desprotonação ocorre no ligando heterocíclico, os resultados mostram que a coordenação de um catião metálico provoca um significativo acréscimo no carácter ácido do ligando (abaixamento do pK_a). Em todos os sistemas, independentemente da natureza do ligando e do catião metálico, o complexo 1:1 é um ácido mais forte que o complexo 1:2. De referir que, nos estudos de Sjöberg *et al* [23,25,27], cujos resultados constam na tabela 2.9.2, a constante de desprotonação de complexos 1:2 nunca foi determinada.

Para um mesmo ligando, o abaixamento de pK_a depende do catião metálico coordenado; no caso do catião cádmio(II) é significativamente menor do que no caso dos catiões prata(I) e cobre(II). Este comportamento, que poderá estar relacionado com a baixa estabilidade dos complexos binários de catião cádmio(II) com ligandos heterocíclicos (ver 2.9.1), explica a quase total ausência de literatura sobre desprotonação de complexos deste catião em ligandos com anéis imidazólicos[32].

No âmbito desta hipótese, não é possível efectuar qualquer comparação com os resultados de Sjöberg[23,25,27], visto que, nos estudos efectuados por este autor, não foi considerado o carácter anfiprótico da Im e se desconhece portanto, o valor de pK_a(LH) nas condições experimentais usadas.

Nos complexos de Im e CIm os catiões prata(I) e cobre(II) apresentam comportamentos semelhantes: provocam abaixamentos de pK_a bastante elevados, entre 5 e 6 unidades nos complexos 1:1, e entre 4 e 5 unidades nos complexos 1:2. Estes resultados são compatíveis com dados da literatura relativos a sistemas envolvendo outros ligandos que contêm aneis imidazólicos[33] (ver 2.1.1). Para os restantes ligandos não se dispõe de resultados para os catiões cobre(II) e cádmio(II), o que impede uma análise comparativa.

Independentemente do catião metálico coordenado (prata(I), cobre (II) ou cádmio(II)) nos complexos 1:1 o abaixamento de pK_a é menor para a CIm do que para a Im. O mesmo se passa com os complexos 1:2.No entanto, uma análise detalhada do efeito da presença de substituintes no anél imidazólico no carácter dos complexos,apenas pode ser feita para o catião prata(I), devido à falta de dados nos restantes casos. Este aspecto foi analisado em 2.4, tendo-se concluído que o abaixamento de pK_a é da mesma ordem de gran-

deza para ligandos com fórmulas de estruturas semelhantes e decresce ligeiramente com a complexidade do ligando.

Finalmente, como se referiu em 2.4.2.2, a semelhança do comportamento encontrada entre os derivados da imidazola que contêm o grupo amida (CIm, CMIm e CEIm) e os derivados alquílicos (1-MIm e 1-2-DMIm) põe em causa a possibilidade do grupo amida ser o único responsável pelo carácter ácido dos complexos das 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas estudadas.

****

***

Embora exista evidência experimental vária da ocorrência de desprotonação em complexos de catiões metálicos com ligando que incluem aneis imidazólicos e, ou, amidas (ver capítulos 2.1), são em número muito restrito os valores publicados para constantes de equilíbrio de desprotonação de complexos deste tipo, não só para os catiões estudados neste trabalho mas também para a generalidade dos catiões metálicos[33-35]. Esta situação dificulta uma análise comparativa de resultados.

Como conclusão final, é de vincar que os processos potenciométricos não fornecem dados suficientes para decidir qual o ligando (ou grupo de átomos de um ligando) que sofre desprotonação. Este facto explica que, no caso dos complexos de imidazola, a literatura contenha interpretações dos dois tipos aqui considerados: Hipótese A[5,36] e Hipótese B[37,38]. Na realidade, o processo potenciométrico só permite obter constantes de equilíbrio macroscópicas; a desprotonação, porém, é geralmente um fenómeno complexo, que envolve diversas constantes microscópicas: no caso presente, para um dado aquocomplexo, pode ocorrer desprotonação de uma molécula de água, ou desprotonação do grupo amida, no caso das 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas (ou do grupo pirrólico, no caso da imidazola), ou, ainda, conforme já tem sido referido na literatura[33], desprotonação de grupos C-H do anel imidazólico, especialmente C(2)-H, nos ligandos com anel imidazólico. O esclarecimento deste ponto requer a utilização de outras técnicas experimentais, que permitam a identificação das microespécies existentes.

Tabela 2.9.3

Resultados globais para as constantes de acidez (pK_a), a 25°C, de complexos do tipo $M_pL_qH_{2q+r}$

Ligando LH	p	q	r	M: H(I)	Ag(I)	Cd(II)	Cu(II)
Im	0	1	0	7,00			
	1	2	-1		5,61		
CIm	0	1	0	6,60			
	1	2	-1		5,60		
	1	4	-3				6,46
	1	6	-5				6,20
	1	6	-4				6,04
	1	6	-3				5,59
CMIm	0	1	0	7,56			
	1	2	-1		6,03	7,42	
	1	3	-2			7,38	
	1	4	-2				6,35
	1	4	-1				6,11
	1	6	-5				7,81
	1	6	-4				7,15
	1	6	-3				6,92
	1	6	-2				6,20
	1	6	-1				6,28
	1	6	0				5,63
CEIm	0	1	0	7,52			
	1	2	-1		6,11	7,74	
	1	2	0			7,29	
	1	6	-5				7,42
	1	6	-4				6,95
	1	6	-3				

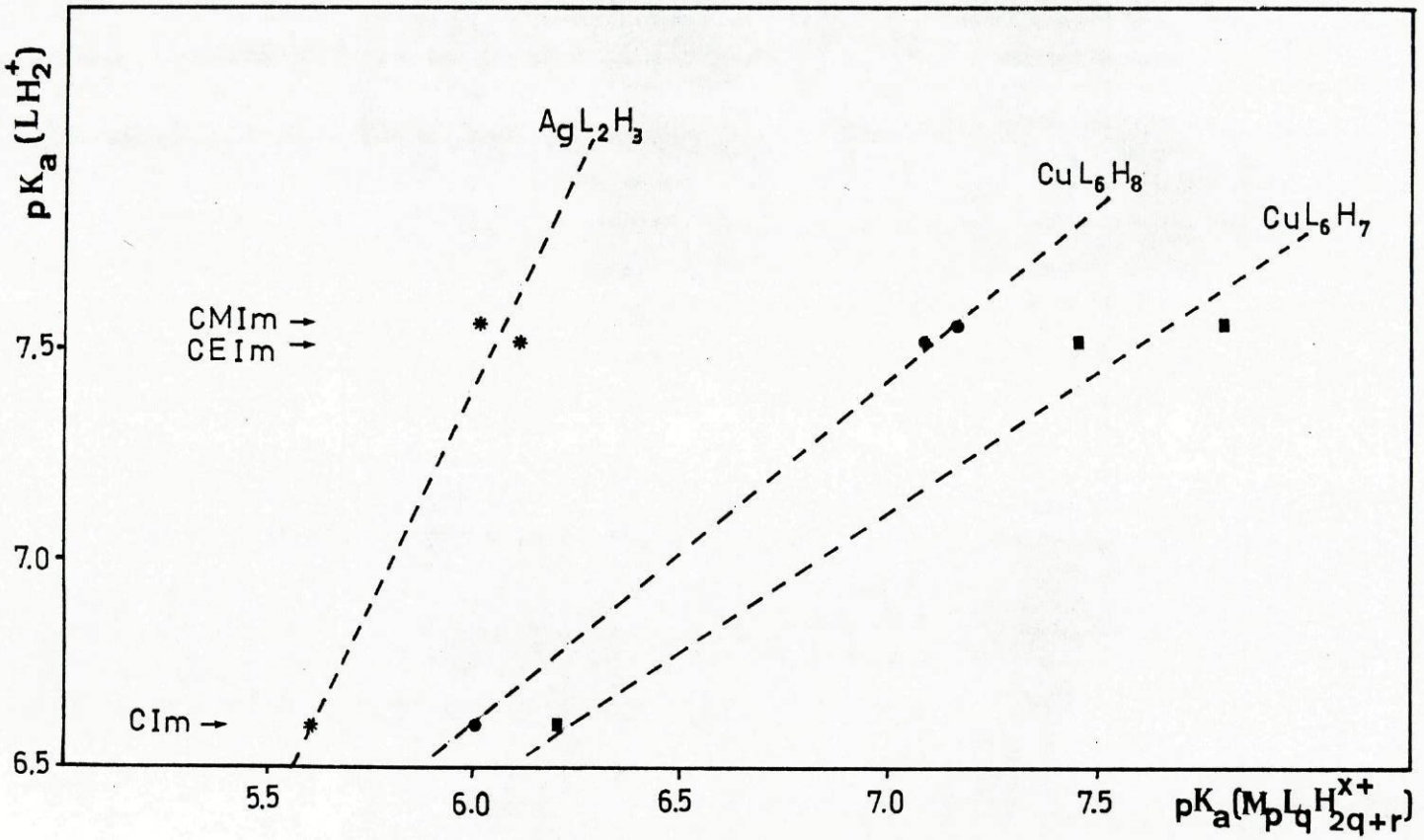


Figura 2.9.3 - Relações entre valores de pK_a da forma catiônica de 1-(2-carbamoiletil)imidazolas, LH, e os valores de pK_a de complexos protonados.

2.9.3 - Complexos com carga eléctrica superior à do catião metálico (complexos protonados)

Em alguns dos sistemas estudados detectou-se a formação de complexos protonados: as constantes $\beta^*_{m\,n\,p}$, com p maior que n, ajustadas para sistemas de catião prata(I) (ver 2.3.2.3 e 2.4.2.3) e as constantes $\beta^*_{p\,q\,r}$, com r menor do que zero e maior do que -q, ajustadas para sistemas dos catiões cobre(II) (ver 2.6.2.3) e cádmio(II) (ver 2.8.2.3), correspondem à formação de espécies protonadas relativamente aquelas em que as moléculas de ligando se encontram na forma neutra.

Nos casos em que se dispunha de dados experimentais suficientes, calcularam-se, pelo processo descrito em 2.4.2.3 (complexos de catião prata(I)) e em 2.6.2.3 (complexos dos catiões cobre(II) e cádmio(II)), os valores das constantes de acidez, a 25°C, dos complexos protonados. Os resultados obtidos foram coligidos na tabela 2.9.3, conjuntamente com a constante de acidez de cada um dos ligandos, $pK_a(LH_2^+)$.

A tabela 2.9.3 evidencia que os valores de pK_a dos complexos protonados são, em geral, da mesma ordem de grandeza do pK_a do respectivo ligando, em todos os sistemas estudados. Por outro lado parece existir uma correlação linear entre os valores de pK_a de complexos do mesmo catião metálico, com o mesmo número de ligandos e de protões coordenados, e os valores de pK_a dos ligandos, CIm, CMIm e CEIm, conforme sugere a figura 2.9.3. A conclusão não é, porém, segura, porque os dados são insuficientes (para cada recta da figura dois dos três pontos são muito próximos entre si).

Embora seja de admitir que a coordenação de catiões metálicos possa alterar as propriedades ácido-base dos ligandos coordenados[21,28,30,31,33], os resultados experimentais referidos nos parágrafos anteriores sugerem que, nos complexos em discussão, algumas moléculas de ligando contêm o $\geqslant N(3)$ na forma protonada. Nesta hipótese e admitindo, por aproximação, que o pK_a ($\geqslant N(3)-H^+$) é o mesmo no complexo e no ligando livre, ou seja, não se alte-

---

* *As constantes $\beta_{m\,n\,p}$ e $\beta_{p\,q\,r}$ são equivalentes e a diferença entre elas provém de se terem usado sequências de cálculo diferentes no estudo dos complexos de catião prata(I) e dos catiões cobre(II) e cádmio(II) (ver 4.2.1.6).*

ra em consequência da coordenação de um catião metálico a outro átomo da mesma molécula, calcularam-se constantes de equilíbrios do tipo:

$$(1) \qquad M + aLH_2 + bLH \rightleftarrows ML_qH_{2q+r}$$

sendo $q = a + b$ e $r = -b$.

Os valores das constantes de formação correspondentes ao equilíbrio (1) são apresentadas na tabela 2.9.4.

Os resultados incluídos na tabela mostram que, para um mesmo número de coordenação, a estabilidade dos complexos monoprotonados dos catiões cobre(II) e cádmio(II) com CMIm e com CEIm é próximo da dos respectivos complexos em que todos os ligandos se encontram na forma neutra. O catião prata(I) apresenta um comportamento algo diferente relativamente aos referidos ligandos, sendo a constante de estabilidade dos complexos 1:2 com as duas moléculas de ligando na forma neutra significativamente superior à dos complexos em que uma das moléculas de ligando se encontra na forma protonada.

Nos complexos de CIm o comportamento é semelhante para todos os catiões metálicos: para um mesmo número de coordenação a estabilidade dos complexos monoprotonados é próxima, mas ligeiramente inferior, à dos complexos com todos os ligandos na forma neutra.

Continuando a admitir a hipótese de que, nos complexos em discussão, pelo menos uma das moléculas de ligando apresenta o $\geqslant N(3)$ na forma protonada e que, em consequência desse facto, o catião metálico se encontra coordenado a outro átomo da molécula, é possível interpretar os resultados a que se fez referência nos dois parágrafos anteriores[21,28,30,31]. Quando se consideram os complexos dos ligandos CMIm e CEIm relativamente aos complexos de CIm, a presença dos substituintes alquilo na posição adjacente ao átomo $\geqslant N(3)$ favorece a estabilidade da ligação deste átomo ao catião prata (I), uma ligação predominantemente covalente de tipo σ, e desfavorece a estabilidade da ligação do anel imidazólico ao catião cobre(II), ao nível da ligação π catião metálico $\rightarrow$ ligando; no caso de complexos dos catiões cobre(II) e cádmio(II), especialmente nos que apresentam números de coordenação mais elevados, é ainda de admitir a existência de impedimento estérico por parte dos substituintes alquílicos.

Por outro lado, as características de fronteira dos catiões cobre(II) e cádmio(II) permitem que estes catiões formem ligações relativa-

mente estáveis com dadores duros (tal como o átomo de oxigénio), macios, ou de fronteira (tal como o átomo de azoto); o catião prata(I), tipicamente macio, forma ligações mais estáveis com dadores macios ou de fronteira[39]. Com base nestes factores compreende-se que a coordenação do catião prata(I) a outro átomo da molécula (átomo de oxigénio do grupo amida[33,34] ou $\geqslant$N(1)-R do anel imidazólico[33,40]) será menos estável do que a $\geqslant$N(3). A diferença de estabilidade poderá não ser tão importante no caso dos complexos dos catiões cobre(II) e cádmio(II).

É curioso notar que a grande maioria dos complexos protonados de catião cobre(II) apresentam números de coordenação quatro ou seis. Recorda-se, a propósito, que os complexos de catião cobre(II) com CIm, com estes mesmos números de coordenação, em que todas as moléculas de ligandos intervêm na forma neutra, são significativamente mais estáveis do que os complexos com números de coordenação três ou cinco (ver 2.9.1).

Relacionando esta evidência experimental com a hipótese formulada anteriormente, de que nas espécies protonadas nem todas as moléculas de ligando coordenam o catião metálico pelo mesmo grupo ($\geqslant$N(3)), parece poder-se concluir que os números de coordenação quatro e seis são particularmente favoráveis à formação de espécies em certa medida semelhantes a complexos com ligandos mistos.

Uma situação deste tipo verifica-se, por exemplo, no complexo 1:2 de catião cobre(II) com L-histidina (L-His), na forma aniónica, onde o ligando se comporta como tridentado. De facto, com base em evidência experimental vária, Sundberg e Martin[33] concluiram que a coordenação a quatro átomos de azoto no mesmo plano não é favorável e, em consequência desse facto, as duas moléculas de L-His não coordenam o catião cobre(II) da mesma maneira. Na estrutura predominante do $Cu(L\text{-}HisH_{-1}^{-})_2$ (ou seja, na estrutura que melhor parece traduzir os resultados experimentais) as duas moléculas de L-His apresentam os grupos amida em posição trans; dois planos de coordenação contêm quatro átomos dadores: duas aminas, uma imidazola e um grupo carboxilato; os dois grupos dadores restantes, carboxilato (oxigénio dador) e imidazola (azoto heterocíclico dador) ocupam posições axiais. Deste modo é satisfeita a forte tendência existente para a formação de complexos mistos[33].

Em 2.1.3 referiu-se, sumariamente, o que geralmente se entende por complexos com ligandos mistos, quais os factores que são considerados os principais responsáveis pela elevada estabilidade (inesperada, com base exclusivamente em razões estatísticas) destes complexos, em sistemas que contêm ligandos portadores de oxigénio dador, e ligandos heteroaromáticos acei-

tadores π e portadores de azoto dador.

No caso concreto em discussão, e particularmente no que diz respeito a complexos de catião cobre(II) com 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas, é possível interpretar certos aspectos de comportamento destes sistemas com base na hipótese de formação de complexos mistos, concretamente, o facto de só ser possível obter soluções límpidas de catião cobre(II) e ligando em grande excesso (idênticas às referidas nas tabelas 2.6.1, ensaio F (CIm), 2.6.2, ensaio D (CMIm) e 2.6.3 (CEIm)), a partir de soluções de ligando suficientemente concentradas e alcalinas (pH 10-9) (ver 2.6.1.1). Se a solução que contém apenas ligando for acidulada antes da adição de catião cobre(II) ocorre invariavelmente a formação de uma fase sólida. Este comportamento experimental pode ser explicado pela necessidade de existirem ligações catião metálico-azoto heterocíclico para que tenha lugar a formação de "complexos mistos" com intervenção do grupo amida a coordenar pelo átomo de oxigénio.

De facto, em meio razoavelmente alcalino, grande parte dos ligandos podem coordenar pelo $\geqslant N(3)$, que é, nessas circunstâncias, o átomo coordenador preferencial do ligando, mas não é de excluir a possibilidade de algumas moléculas de ligando coordenarem pelo átomo de oxigénio do grupo amida; uma posterior acidulação e, ou diluição da solução não provocou a formação de qualquer fase sólida e nestas condições, foram determinadas constantes de formação de complexos 1:6, com um número variável de ligandos na forma protonada, e regeitadas constantes de formação de complexos desprotonados (ver tabelas 2.6.1, 2.6.2 e 2.6.3). Em meio menos alcalino ou neutro, a posição do equilíbrio de protonação do ligando encontra-se deslocada no sentido da formação de LH_2^+; consequentemente, nestas condições, a quantidade de ligando disponível para coordenar pelo azoto piridínico será mais reduzida, e a formação de "complexos mistos", onde se manifesta o carácter ambientado dos ligandos heteroaromáticos ($\geqslant N(3)$ e oxigénio do grupo amida), possivelmente será preterida a favor da formação de hidroxocomplexos.

Por outro lado, a tabela 2.9.3 e a figura 2.9.4 (no caso do catião cobre(II)), evidenciam que, em cada conjunto de complexos protonados de um mesmo catião metálico com o mesmo número de coordenação, os valores de pK_a aumentam à medida que decresce a carga iónica do catião. Este comportamento é habitual em ácidos polipróticos: os valores de pK_a crescem da primeira para a última protólise.

Pela mesma razão, em cada conjunto de complexos idênticos aos referidos no parágrafo anterior, os valores das constantes de formação associados ao equilíbrio (1) decrescem com o aumento da carga iónica do comple

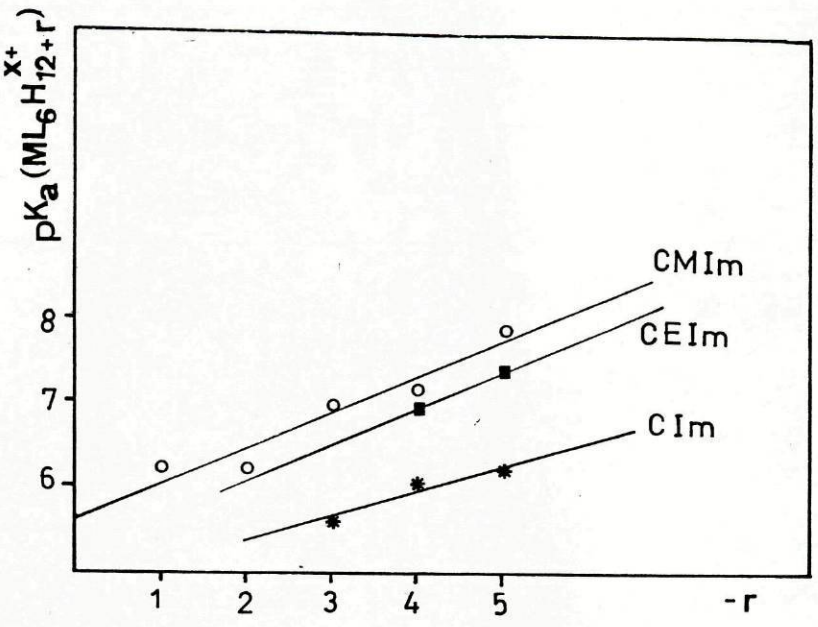


Figura 2.9.4 - Variação do pK_a, a 25°C, de complexos protonados de catião cobre(II) em sucessivas protólises.

xo (ver tabela 2.9.4). Note-se que, na realidade, os resultados apresentados nas tabelas 2.9.3 e 2.9.4 não são independentes, visto que se baseiam nos valores das mesmas constantes globais de formação: os equilíbrios simultâneos independentes escolhidos para definir o sistema é que são diferentes.

Uma outra hipótese interpretativa possível da formação de complexos protonados, que já foi formulada em 2.4.2.3 a propósito dos complexos de catião prata(I), consiste em admitir que a protonação ocorre numa molécula de água da esfera da coordenação do catião metálico. No entanto, como se referiu anteriormente, esta hipótese não permite explicar o aumento do carácter básico dos complexos de 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas, de carga eléctrica igual à do respectivo catião metálico, com a basicidade do ligando LH e, particularmente, a relação de linearidade que parece existir entre os valores de $pK_a(LH_2^+)$ e $pK_a(ML_qH_{q+1}^{n+1})$ (ver figura 2.9.3).

****

****

O comportamento manifestado neste trabalho pelas 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas estudadas, nomeadamente o seu enventual carácter ambidentado a valores de pH próximos do pH fisiológico, permite considerar estes ligandos modelos com algum interesse biológico.

No entanto, como o número de ligandos estudados foi reduzido e não se conhecem estudos de equilíbrio químico com ligandos do mesmo tipo, não é possível tirar conclusões definitivas sobre o seu comportamento, particularmente no que diz respeito às posições de coordenação de catiões metálicos e de protões em complexos a diferentes valores de pH, apesar da coerência existente entre os resultados obtidos nos diversos sistemas. Parece, porém, tratar-se de um campo com interesse, que merece um estudo mais alargado.

Tabela 2.9.4

Constante de formação (logaritmos), a 25°C, dos complexos ML_qH_{2q+r}, correspondentes aos equilíbrios: $M + {}_aLH_2 + {}_bLH \rightleftarrows ML_qH_{2q+r}$;

$q = a + b$ e $r = -b$

Catião metálico	Cu(II)														
Ligando LH	$\beta_{1\ 2-2}$	$\beta_{1\ 2-1}$	$\beta_{1\ 3-3}$	$\beta_{1\ 3-1}$	$\beta_{1\ 4-4}$	$\beta_{1\ 4-3}$	$\beta_{1\ 4-2}$	$\beta_{1\ 4-1}$	$\beta_{1\ 6-6}$	$\beta_{1\ 6-5}$	$\beta_{1\ 6-4}$	$\beta_{1\ 6-3}$	$\beta_{1\ 6-2}$	$\beta_{1\ 6-1}$	$\beta_{1\ 6\ 0}$
CIm	7,95	----	10,43	5,42	13,12	13,26	----	----	17,01	16,61	16,05	15,03	13,21	11,51	----
CMIm	----	5,71	----	----	----	12,83	11,63	10,18	15,72	15,95	15,57	14,92	13,56	12,28	10,35
CEIm	----	----	----	----	----	----	----	----	15,12	15,02	14,45	----	12,00	----	8,72

Catião metálico	Cd(II)								Ag(I)	
Ligando LH	$\beta_{1\ 2-2}$	$\beta_{1\ 2-1}$	$\beta_{1\ 2\ 0}$	$\beta_{1\ 3-3}$	$\beta_{1\ 3-2}$	$\beta_{1\ 4-4}$	$\beta_{1\ 4-3}$	$\beta_{1\ 4-2}$	$\beta_{1\ 2-2}$	$\beta_{1\ 2-1}$
CIm	4,66	----	----	6,06	----	8,03	----	----	6,60	5,59
CMIm	4,78	4,64	----	6,89	6,71	----	9,35	----	7,00	5,47
CEIm	4,35	4,58	4,36	----	----	9,45	----	9,12	6,59	5,18

BIBLIOGRAFIA

1 - Singh, Srivastava e Srivastava, J.Inorg. Nucl. Chem., 42, 521(1980).

2 - Cotton e Wilkinson, "Advanced inorganic chemistry", 3th edition, Interscience Publishers, New York, 1972, pág. 592.

3 - Ahrand, Chatt e Davies, Quart. Rev., 12, 265(1959).

4 - Nakatsuji, Nakajima e Hara, Bull.Chem.Soc.Jpn., 42, 3598(1969).

5 - Poddar, Ghosh, Bhattadraryya e Ghaudhuri, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 739(1977).

6 - Nozaki, Gurd, Chen e Edsall, J.Amer.Chem. Soc., 79, 2123(1957).

7 - Li, White e Doody, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6219(1954).

8 - Hawkins e Perrin, J. Chem. Soc., 1351(1962).

9 - Lenarcik e Barszcz, J.C.S. Dalton, 24(1980).

10 - Crow e Westwood, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 179(1968).

11 - Edsall, Felsenfeld, Goodman, Dewitt e Gurd, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3054(1954).

12 - Lenarcik e Barszcz, Roczniki Chem., 51, 1849(1977).

13 - Gold e Gregor, J. Phys. Chem., 64, 1461(1960).

14 - Lenarcik e Barszcz, Roczniki Chem., 51, 1315(1977).

15 - Lenarcik, Kulig e Laidler, Roczniki Chem., 48, 1151(1974).

16 - Desai e Kabadi, J. Indian Chem. Soc., 38, 805(1961).

17 - Ivarsson, Lundberg e Ingri, Acta Chem. Scand., 36, 3005(1972).

18 - Cotton e Wilkinson, "Advanced inorganic chemistry", 3th edition, Interscience Publishers, New York, 1972, pág. 1046.

19 - Autti e Lundberg, Acta Chem. Scand., 25, 1758(1971).

20 - Sigel, Chimia, 21, 489(1967).

21 - Sigel e McCormick, Accounts, Chem. Res., 3, 201(1970).

22 - Sillén e Martell, Ed., "Stability constants of metal-ion complexes" Special Publication nº 17 , The Chemical Society, Londres, 1964.

23 - Granberg e Sjöberg, Acta Chem. Scand., A, 33, 531(1979).

24 - Sillén e Martell, Ed., "Stability constants of metal-ion complexes" "Supplement nº 1", Special Publication nº 25 , The Chemical Society, Londres, 1971.

25 - Granberg e Sjöberg, Acta Chem. Scand., A, 35, 193(1981).

26 - Achenza, Ann. Chim. (Italy), 54,240(1964).

27 - Sjöberg, Acta Chem. Scand., A, 31, 729(1977).

28 - Martin, Petit-Ramel e Scharff, "Mixed-ligand metal ion complexes of amino acids and peptides", em "Metal ion in biological systems", Sigel, Ed., Vol. 2, Marcel Dekker, Inc,. New York, 1973 e referências aí contidas.

29 - Näsänen, Merilainen e Lukkari, Acta Chem. Scand., 16, 2384(1962).

30 - Sigel, Angew. Chem. Internat. Edit., 14, 394(1975).

31 - Sigel, "Structural aspects of mixed-ligand complex formation in solution", em "Metal ions in biological systems", Sigel, Ed.,Vol. 2, Marcel Dekker, Inc., New York, 1973 e referências aí contidas.

32 - Mico e Daniele, Inorg. Chim. Acta, 35, L383(1979).

33 - Sundberg e Martin,Chem.Rev., 74,471(1974) e referências aí contidas.

34 - Martin, "Optical properties of transition metal ion complexes of amino acids and peptides", em "Metal ions in biological systems" Sigel, Ed., Vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974 e referências aí contidas.

35 - Osterberg, "Metal ion-protein interactions in solutions",em "Metal ions in biological systems", Sigel, Ed., Vol. 3, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974 e referências aí contidas.

36 - Kayali e Berthon, J. Electroanal. Chem., 104, 337(1979).

37 - Bauman e Wang, Inorg. Chem., 3, 368(1964).

38 - Morris e Martin, J. Amer. Chem. Soc., 92, 1543(1970).

39 - Pearson, J. Chem. Educ., 45, 581, 643(1968).

40 - Letter e Jordan, Inorg. Chem., 10, 2692(1971).

P A R T E III

AVALIAÇÃO GLOBAL DA TÉCNICA EXPERIMENTAL USADA NOS ESTUDOS DE EQUILÍBRIO QUÍMICO (MEDIÇÃO DE pH, COM ELÉCTRODO DE VIDRO, E DE pM, COM ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES): CONCLUSÕES.

3.1 - REVISÃO CRÍTICA DA LITERATURA

Nesta secção faz-se uma revisão crítica da literatura sobre a utilização de eléctrodos selectivos de iões em medições de concentrações livres de catiões metálicos e de catião hidrogénio na presença de complexantes, por potenciometria directa, em solução aquosa; a revisão é restrita a literatura especialmente pertinente para a determinação de constantes de formação de complexos.

Será dada particular atenção aos aspectos que determinam a qualidade de resposta dos eléctrodos, em soluções tampão onde a concentração de catião primário é bastante baixa (no caso dos catiões metálicos, soluções com complexante em excesso). Pretende-se, deste modo, focar um certo número de problemas que ocorrem, frequentemente, em estudos de equilíbrio químico por potenciometria directa, alguns dos quais não foram ainda completamente resolvidos.

Como o objectivo desta revisão é enquadrar os resultados obtidos no presente estudo, ela incide fundamentalmente sobre os eléctrodos selectivos para o catião hidrogénio (de vidro) e para os catiões prata(I), cobre(II) e cádmio(II) (de membrana cristalina), que foram os eléctrodos utilizados, como eléctrodos indicadores, neste estudo.

Serão discutidos separadamente os aspectos relacionados com os eléctrodos selectivos para catião hidrogénio (eléctrodo de vidro) e os relacionados com os eléctrodos selectivos para catiões metálicos, por serem de natureza diferente os problemas e dificuldades práticas que surgem na utilização destes dois tipos de eléctrodos.

3.1.1 - Breve referência à potenciometria directa

O método potenciométrico geralmente utilizado para a determinação de constantes de formação, e que foi também usado neste trabalho, é a potenciometria directa.

Nas determinações potenciométricas medem-se diferenças de potencial entre o eléctrodo indicador e o eléctrodo de referência, a corrente praticamente nula. A força electromotriz da célula electroquímica que contém os dois eléctrodos referidos está relacionada com a composição da solução do semielemento indicador através da equação de Nernst:

$$(1) \qquad E = E^0_{ind} - E_{ref} + E_j + s \log a_{Xz}$$

em que:

E - é a força electromotriz da célula

E^0_{ind} - é o potencial normal do eléctrodo indicador

E_{ref} - é o potencial do eléctrodo de referência (constante)

E_j - é o potencial de junção líquida, formada na superfície de contacto da solução problema com a solução de enchimento do eléctrodo de referência

s - é igual a $\frac{RT\ln 10}{zF}$, se o eléctrodo indicador apresentar comportamento teórico, ou próximo deste valor; z é a carga da espécie X, incluindo o respectivo sinal; os símbolos R, T e F tem o significado habitual

a_{Xz} - é a actividade da espécie activa X^z responsável pelo desenvolvimento da diferença de potencial na interface membrana do eléctrodo indicador-solução.

Na prática é impossível conhecer independentemente a actividade isolada de uma espécie existente em solução. Por essa razão, em estudos de equilíbrio químico, interessa medir concentrações, c_{Xz}, e não actividades.

Como estas duas grandezas estão relacionadas através da expressão

$$(2) \qquad a_{Xz} = f_{Xz} \cdot c_{Xz}$$

em que f_{X^z} é o factor de actividade de X^z (que depende do meio iónico, em particular da força iónica da solução) a equação (1) toma a forma:

$$(3) \qquad E = \underbrace{E^0_{ind} + E_{ref} + E_j + s \log f_{X^z}}_{E^{0'}} + s \log c_{X^z}$$

Em potenciometria directa o eléctrodo indicador é calibrado (determinação dos parâmetros $E^{0'}$ e s da equação (3)) mediante medições da diferença de potencial, E, da célula considerada, em soluções padrão com concentrações da espécie a medir, X^z, conhecidas. A concentração da espécie X^z nas soluções problema é determinada, através da calibração, isto é, da equação (3), a partir dos valores medidos das respectivas diferenças de potencial.

Este processo, aparentemente simples, exige, para que se obtenham resultados isentos de erros sistemáticos, que sejam pormenorizadamente controladas as condições experimentais em que todo o trabalho é executado.

Alguns aspectos importantes a considerar são referidos a seguir.

3.1.1.1 - Força iónica constante

Para que no decurso das medições, incluindo a calibração, a diferença de potencial da célula seja directamente proporcional ao logarítmo da concentração da espécie activa em solução, é necessário que, além de a temperatura ser constante, a força iónica seja constante e que não haja grandes alterações no meio iónico.

Consegue-se esta condição adicionando às soluções um sal inerte em concentração superior à dos restantes constituintes e fixada de modo a que qualquer reacção que tenha lugar na solução não provoque variação significativa dos parâmetros referidos no parágrafo anterior.

As medições de concentrações de equilíbrio efectuadas nestas condições permitem obter constantes de estabilidade estequiométricas, à força iónica usada.

3.1.1.2 - Potenciais de junção residuais

Se no decurso de uma série de medições potenciométricas (incluindo calibração e determinação de concentrações em soluções problema) o potencial de junção líquida não se mantiver invariável ou seja, se existirem os chamados potenciais de junção residuais, ΔE_j, a relação de linearidade entre a diferença de potencial, E, e o logaritmo da concentração da espécie a medir, c_{Xz}, (equação (3)), deixa de existir.

Os potenciais de junção residuais podem ser originados quer por variações de força iónica quer por alterações da composição da solução a força iónica constante.

Variações de força iónica. Este efeito ocorre, por exemplo, quando se usam soluções de padrões primários (do "National Bureau of Standards", N.B.S. ou outros) na calibração de eléctrodos de vidro (em termos de a_{Xz}).

Devido às diferenças entre a força iónica de cada um dos tampões e da solução problema, surgem potenciais de junção residuais, cuja grandeza é, na prática, difícil de calcular. Para esta possível causa de erro têm chamado a atenção diversos autores a partir de Feldman[1]. Irving *et al*[2], McBryde[3,4] e Midgley[5] fizeram determinações com vista ao cálculo destes potenciais de junção, por comparação das respostas de um dado eléctrodo de vidro em células com potenciais de junção e células sem potenciais de junção, sendo unânimes em reconhecer a necessidade de efectuar uma correcção (ver 3.1.2.4.2).

Em estudos de equilíbrio químico este problema não ocorre se as determinações forem efectuadas a força iónica constante, o que se impõe por razões referidas anteriormente, e se as calibrações forem realizadas à mesma força iónica.

Variações na composição das soluções a força iónica constante. Mesmo a força iónica constante podem surgir potenciais de junção residuais devidos a diferenças na composição das soluções. Sobre este aspecto são particularmente importantes variações na concentração de catião hidrogénio ou de anião hidróxido no decurso das determinações. Devido às elevadas mobilidades dos referidos iões (embora o do anião hidróxido seja inferior à do catião hidrogénio) relativamente à dos restantes iões, surgem potenciais de junção residuais quando a concentração de um deles ultrapassa um certo valor. Este limite inferior de concentração depende da força iónica da solução em

questão e da força iónica da solução de enchimento do eléctrodo de referência (do compartimento exterior, nos eléctrodos de dupla junção).

Neste trabalho determinaram-se, pelo processo de Rossotti[6] e nas condições experimentais usadas (ver 4.1), os potenciais de junção residuais função da concentração de catião hidrogénio e da concentração de anião hidróxido, tendo-se concluido que estes só surgem para pH<2,1 e pH>12 respectivamente (os pormenores de ordem experimental e de cálculo encontram-se no apêndice 6). Como não foram efectuadas determinações a estes valores de pH, não foi necessário efectuar qualquer correcção para atender a potenciais residuais.

3.1.1.3 - Espécies interferentes

O potencial do eléctrodo indicador pode ser influenciado por outras espécies presentes na solução além da espécie activa ou primária, às quais o eléctrodo seja também sensível.

A força electromotriz da célula, com o eléctrodo indicador a responder primariamente a X^z, numa solução que contenha iões interferentes, Y_i^n, será dada pela expressão:

$$(4) \qquad E = E^{0'} + s \log \left(c_{Xz} + \sum_i K^{pot.}_{X,Y_i} \left(c_{Y_i^n}\right)^{z/n}\right)$$

onde $K^{pot.}_{X,Y_i}$ é o coeficiente de selectividade potenciométrico relativamente a Y_i^n.

Na prática, é impossível a quantificação das parcelas da equação (4) correspondentes à resposta do eléctrodo indicador a cada uma das espécies interferentes. Por essa razão, as determinações de c_{Xz} só devem ser efectuadas na ausência de interferências (as espécies Y_i^n poderão, quando muito, estar presentes a níveis de concentração que não causem interferência).

3.1.2 - Eléctrodos de vidro selectivos para catião hidrogénio

Nas determinações de concentração de catião hidrogénio em solução aquosa com eléctrodos de vidro intervêm um certo número de factores que, se não forem devidamente controlados, podem introduzir erros importantes na resposta dos eléctrodos, particularmente a baixas concentrações do catião (ou seja em meio neutro e, especialmente, em meio alcalino). Nesta secção, faz-se referência aos factores deste tipo que são considerados mais importantes; após algumas considerações de carácter geral, serão discutidos em pormenor aspectos que se relacionam com a calibração dos eléctrodos, pois dela depende, obviamente, a exactidão das determinações de pH.

3.1.2.1 - Variação do potencial de assimetria

Uma importante causa de erro nas medições com eléctrodos de vidro diz respeito à variação do potencial de assimetria (e consequentemente do potencial normal formal) dos eléctrodos no decurso das determinações. Em meio aquoso alcalino tais variações são devidas principalmente ao ataque da superfície da membrana pelo anião hidróxido, sendo mais afectadas as membranas de menor espessura e, consequentemente, de menor resistência eléctrica. Por outro lado, a utilização de eléctrodos de elevada resistência eléctrica pode contribuir para aumentar a imprecisão dos resultados, devido à ocorrência de quedas ohmicas de tensão apreciáveis, mesmo para intensidades de corrente eléctrica muito pequenas. Como estes problemas não podem ser ambos eliminados é necessário, em cada caso particular, encontrar uma solução de compromisso em que os erros sejam minimizados.

No presente trabalho usaram-se eléctrodos Philips GAH 110, especialmente concebidos para meio alcalino, com resistência do bolbo entre 400-600 MΩ a 20°C, e efectuaram-se duas calibrações diárias, uma antes e outra após as determinações para quantificar as alterações de $E^{0'}$ e de s durante a utilização do eléctrodo (ver 4.1.4).

3.1.2.2 - Variação da resistência eléctrica com a temperatura

A resistência eléctrica da membrana varia acentuadamente com a temperatura: a resistência aumenta à medida que a temperatura baixa[7].Logo, para um mesmo eléctrodo, a precisão dos resultados pode ser menor a baixas temperaturas do que a altas temperaturas (respeitanto, embora, naturalmente,os limites de temperatura de funcionamento do eléctrodo). Para obviar a este inconveniente, nas medições efectuadas a baixas temperaturas,deveriam utilizar-se unidades com resistência eléctrica baixa,ou seja,eléctrodos com membranas de pequena espessura. Na entanto, como se referiu na secção anterior, as membranas de menor espessura são mais vulneráveis a variações do potencial de assimetria.

A variação da resistência eléctrica do eléctrodo de vidro com a temperatura é,provavelmente,o factor responsável pelo facto dos eléctrodos Philips GAH 110 (concebidos para operar no intervalo de temperatura 0°C-130°C) terem apresentado, neste estudo, uma resposta mais lenta e menos precisa a 10°C do que a 25°C e a 40°C; a estas últimas temperaturas, após uma estabilização inicial mais demorada (da ordem dos 15 minutos, incluindo a própria estabilização da temperatura da célula electroquímica) o tempo da resposta dos eléctrodos era, em geral, inferior a um minuto.

3.1.2.3 - Interferências (catiões de metais alcalinos)

Os eléctrodos de vidro apresentam elevada selectividade ao catião hidrogénio, mas nem mesmo as unidades de melhor qualidade podem ser consideradas específicas a este catião. Verifica-se que, quando a concentração de catião hidrogénio é muito baixa (meio muito alcalino),ganham importância as interferências de catiões de metais alcalinos, especialmente a de catião sódio. Tais interferências aumentam com o tempo de permanência do eléctrodo em contacto com a solução onde existe a espécie interferente, devido à permuta iónica entre o catião hidrogénio da superfície da membrana e catião de metal alcalino da solução, e originam erros, por excesso, na resposta dos eléctrodos de vidro, se não for possível efectuar uma correcção apropriada (ver equação (4)). No entanto, a não ser por comparação das respostas do eléctrodo de hidrogénio e do eléctrodo de vidro[8,9], não é fácil detectar, e muito menos quantificar, as mencionadas interferências, pelo que a referida correcção não é, na prática, exequível.

Porém, sabe-se que, para a generalidade dos eléctrodos de vidro, a interferência de catião sódio, quando a sua concentração é 1M, começa a

ser significativa a valores de pH superiores a 9, a 25°C, e que, em condições experimentais semelhantes as interferências de catião lítio e de catião potássio são muito menos importantes que a de catião sódio: cerca de metade e de um quinto desta, respectivamente[10].

Na fixação da força iónica das soluções problema e na composição das soluções tampão intervêm geralmente catiões de metais alcalinos, muito vulgarmente os catiões sódio e potássio. Há, portanto, que tomar precauções no sentido de usar condições em que as respectivas interferências não se façam sentir.

Nos estudos efectuados, o catião sódio interveio apenas na composição das soluções tampão de fosfatos (pH≈6,9) e de borax (pH≈9) sendo a sua concentração nas referidas soluções respectivamente 0,05M e 0,02M (ver tabela 3.2.4, adiante); além disso, nos raros casos em que foi necessário alcalinizar o meio (determinação das constantes de protólise da acrilamida, da acetamida e do ácido bórico), o catião sódio foi introduzido nas soluções, sob a forma de hidróxido de sódio, em concentrações variáveis mas sempre muito inferiores a 0,1M e a valores de pH inferiores a 10.

Nestas condições experimentais a interferência de catião sódio pode considerar-se desprezável.

Quanto ao catião potássio, a sua concentração em solução nunca excedeu 0,1M; como as determinações foram efectuadas a valores de pH próximos de 9 ou inferiores, pode concluir-se que o referido catião não interferiu na resposta do eléctrodo de vidro.

O erro alcalino aumenta com a temperatura[10], mas, no que diz respeito ao trabalho realizado admite-se que não será ainda significativo a 40°C, aos níveis de concentrações de catião hidrogénio e de catiões de metais alcalinos a que foram efectuadas as determinações.

3.1.2.4 - Calibração

3.1.2.4.1 - Considerações gerais

Teoricamente, a resposta dos eléctrodos de vidro a catião hidrogénio obedece à equação de Nernst (equação (1) ou (3)) num amplo intervalo de valores de pH, 0-14 ou 0-11, para a maioria dos eléctrodos comercializados.

Na prática, o intervalo de resposta linear, com declive próximo do valor teórico, pode ser bastante mais restrito, se não se tomarem algumas precauções. Merecem particular referência a ausência de interferências

de catiões de metais alcalinos (ver 3.1.2.3) e a existência de um certo poder tampão de pH nas soluções em que se efectuarem as medições.

Para que o eléctrodo de vidro apresente uma resposta estável é necessário que a solução tenha um certo poder tampão de catião hidrogénio. Caso contrário, ou seja, se as soluções não foram tamponadas, o potencial do eléctrodo de vidro não estabiliza, verificando-se um deslizamento de potencial, no sentido dos valores mais negativos. Linnet[11] explica este comportamento deficiente como sendo causado por lixiviação da membrana, devido à ocorrência de permuta iónica à superfície do eléctrodo.

Na ausência de interferências de catiões de metais alcalinos e em soluções suficientemente tamponadas a catião hidrogénio, a diferença de potencial de uma célula electroquímica, da qual façam parte um eléctrodo indicador de vidro e um eléctrodo de referência, será dada pela equação (5) (que é um caso particular da equação (3)):

$$E = E_H^{0'} + s \log c_H \qquad (5)$$

Fixadas a temperatura, T, e a força iónica, I, o factor de actividade do catião hidrogénio, f_H, o potencial do eléctrodo de referência, E_{ref} e o potencial de junção líquida, E_j (na ausência de potenciais de junção residuais) são constantes, e surgem todos englobados na constante $E_H^{0'}$. A temperatura e força iónica constantes, a equação (5) pode ser estabelecida por medição das diferenças de potencial da célula referentes a, pelo menos, duas soluções padrão cujas concentrações de catião hidrogénio sejam conhecidas.

3.1.2.4.2 - Método de calibração

Qualquer que seja o método utilizado, a calibração tem sempre como objectivo determinar o valor dos parâmetros $E_H^{0'}$ e s da equação (5).

Basicamente existem dois métodos diferentes de efectuar a calibração (e as subsequentes medições de pH):

I - Medição das diferenças de potencial da célula electroquímica correspondentes às soluções padrões, directamente em unidades de potencial (mV) e, a partir desses valores e dos correspondentes valores de pc_H, cálculo dos parâmetros $E_H^{0'}$ e s da equação (5), por processos algébricos ou gráficos (traçado da curva de calibração).

II - Medição da resposta da célula directamente em unidades de pH ($-\log c_H$), usando para tal a escala de pH e os comandos de calibração (fixação do $E_H^{0'}$) e ajuste do declive (fixação de s) do aparelho medidor de pH.

É evidente que qualquer destes métodos pode também ser utilizado para realizar calibrações em a_H quando se pretende efectuar medição em termos de a_H (equação (1)).

O método II é mais cómodo e, por essa razão, é o mais usado em medições de rotina e tem sido usado mesmo em trabalhos de investigação, incluindo estudos de equilíbrio químico.

Contudo, o método I é preferível se se pretendem realizar determinações exactas de pH. Concretizando, enquanto que, pelo método II, a maioria dos medidores de pH permite apenas efectuar a calibração a dois pontos (duas soluções padrões de pH distintos), utilizando o método I o número de pontos usados para definir a curva de calibração pode ser aumentado. Além disso, ao contrário do método II, o método I permite quantificar o eventual deslizamento de $E_H^{0'}$ no decurso de uma série de determinações (basta efectuar além de uma calibração prévia, uma segunda calibração após as determinações).

Os métodos básicos de calibração I e II referidos podem ser aplicados de vários modos diferentes. Vai-se fazer, seguidamente, uma breve referência aos vários processos que têm sido utilizados na calibração do sistema medidor de pH, chamando a atenção para as vantagens e inconvenientes de cada um deles.

Titulação de ácidos (bases) fortes

A titulação de ácido muito forte com base muito forte[12] (ou a adição de ácido muito forte a electrólito inerte), bem como a titulação inversa, constituem um processo de calibração em termos de pc_H, do tipo I, que é correcto (especialmente em meio ácido) desde que seja efectuado a força iónica constante.

Contudo, este processo apenas permite calibrar o eléctrodo de vidro para valores de pH inferiores ou próximos de 3 ou superiores a cerca de 9 (ver 3.2.1.1). De notar, no entanto, que em meio alcalino este processo é susceptível a erros resultantes de se utilizar, nos cálculos, um valor incorrecto da constante de autoprotólise da água, K_{ag}, por exemplo, determinado em condições experimentais diferentes das usadas na calibração

(ver 3.2.1.1). Para valores de pH intermédios (meio aproximadamente neutro), porém, a solução não tem poder tampão suficiente para estabilizar o eléctrodo (ver 3.2.1.1).

Titulação de ácidos (bases) intermédios com bases (ácidos) muito fortes

Para calibrar, pelo método I, em termos de pc_H, os eléctrodos de vidro no intervalo 4<pH<9 tem-se recorrido, por vezes[13-15], à titulação de ácidos ou bases intermédias ou fracas, de constantes de protólise conhecidas, com bases ou ácidos muito fortes, respectivamente.

Este processo, embora teoricamente correcto, é muito susceptível a erros resultantes de se usarem nos cálculos valores incorrectos (mesmo ligeiramente) da constante de protólise do ácido ou da base usado na calibração, por exemplo, determinados noutras condições experimentais que não as usadas (ver 3.2.1.2).

Soluções de tampões primários

Os tampões primários (tais como, por exemplo, os do N.B.S.) são as soluções padrões que oferecem maiores garantias em termos de exactidão do respectivo valor de pa_H.

No entanto, apresentam forças iónicas baixas (inferiores ou iguais a 0,1M) e diferentes de padrão para padrão (exemplo: solução de borax 0,01M, I=0,02M ; solução KH_2PO_4 0,0025M/Na_2HPO_4 0,025M, I=0,1M). As diferenças de força iónica entre as próprias soluções padrões e entre estas e a solução problema (acrescidas das inevitáveis diferenças qualitativas na composição das várias soluções envolvidas) originam potenciais de junção residuais na célula electroquímica dos quais podem resultar erros nos valores de pa_H medidos.

Do que se acaba de referir decorre que o valor de pa_H medido, pelo método II, através da tão utilizada expressão do pH operacional (equação (6)) seja uma grandeza física frequentemente inexacta:

$$(6) \qquad pH(X) = pH(S) - \left[(E_X - E_S) \cdot \frac{F}{RT\ln 10}\right]$$

X - solução problema

S - solução tampão (padrão de a_H)

Na realidade, para que a expressão (6) fosse rigorosamente correcta seria necessário que a força iónica (e o meio iónico) da solução tampão fossem iguais aos da solução problema e que a resposta do eléctrodo fosse rigorosamente Nernstiana ou seja, $s = \frac{RT\ln 10}{F}$ (equação (1)), para além, naturalmente, de a temperatura das duas soluções ser a mesma. Contudo, na prática, as condições mencionadas podem não se verificar e daí resulta inexactidão de pa_H.

Além disso, para, através da equação (6), determinar pc_H (a grandeza que, de facto, tem interesse prático em estudos de equilíbrio químico) seria ainda necessário conhecer, com rigor, os valores do factor de actividade de catião hidrogénio em cada uma das soluções onde se pretendesse efectuar medições.

Para tentar resolver os problemas referidos nos parágrafos anteriores e tornar possível a utilização de tampões primários na calibração correcta dos eléctrodos de vidro, em termos de pc_H, têm sido propostas algumas soluções, a que se fará referência seguidamente.

Primeiramente (1956) Feldman[1] propôs que o pc_H fosse obtido a partir do pH operacional pela expressão

$$(7) \qquad pH = -\log_{10} (c_H \cdot f_H)$$

onde f_H é o factor de actividade médio, $f_{\pm}$, correspondente à força iónica da solução onde se pretende medir a concentração de catião hidrogénio, lido em tabelas adequadas. Esta correcção, embora atenue o erro cometido nas medições não é, no entanto, suficientemente eficaz: além de possíveis imprecisões do valor de f_H usado, mantem-se o problema da existência de potenciais de junção residuais e de desvios do valor do declive de resposta do eléctrodo relativamente ao valor teórico.

Mais tarde, face à evidente necessidade de corrigir o pH lido, com base numa calibração, feita pelo método II com uma ou mais soluções de tampões primários, Irving *et al.*[2] propuzeram o processo para a obtenção de pc_H, em células com potenciais de junção que se passa a descrever.

O medidor de pH utilizado é primeiramente ajustado com soluções de tampões primários (pa_H conhecidas). Titula-se depois um ácido muito forte com uma base muito forte de concentração comparável à do ácido, num meio iónico e a uma força iónica idêntica à da solução problema. Lido o pH e calculado pc_H através da equação de balanços materiais, em cada ponto, pode calcular-se uma parce-

la correctiva, B, por $B = pH - pc_H$. Posteriormente, nas soluções problema, a partir do valor de pH lido e da parcela correctiva B, calcula-se o valor de pc_H pela expressão anterior. Naturalmente, esta correcção só é aplicável para a mesma célula e para as condições experimentais em que foi estabelecida.

Um processo análogo a este, com variantes de execução prática, foi proposto independentemente por McBryde[3,4] (em 1969, para meio ácido, pH<4, e estendido a meio alcalino, 10<pH<12, em 1971).

Para valores de pH entre 4 e 10 pode utilizar-se um processo semelhante[13-15], recorrendo, para o cálculo do factor de correcção, a ácidos e bases intermédios de pK_a's conhecidos, que se titulam com bases fortes ou ácidos fortes respectivamente. No entanto, este processo envolve o mesmo tipo de erros potenciais que foram apontados anteriormente para calibração do tipo I.

De notar que embora nos processos de calibração a que se fez referência nestes últimos parágrafos[1-4, 13-15] se utilizem, por comodidade, soluções de tampões primários, a calibração do sistema medidor de pH (método II) só em processos de execução prática difere dos processos, referidos anteriormente, em que se utilizam soluções padrões de ácidos (bases) muito fortes e, ou, de ácidos (bases) com constante de protólise (com força iónica ajustada e igual à das soluções problema), obtidas por titulação, para realizar calibrações pelo método I. De facto, o principal objectivo deste tipo de procedimento reside precisamente em evitar a utilização sistemática de soluções padrões de ácidos e bases fortes "substituindo-as", mediante um factor correctivo, por soluções de padrões que oferecem maiores garantias de invariabilidade no valor de pa_H durante períodos de tempo relativamente longos, devido ao seu mais elevado poder tampão e à estabilidade das respectivas soluções.

****

***

No decorrer do presente trabalho tentaram-se diversos processos de calibração descritos (do tipo I), tendo-se encontrado limitações que acabaram por conduzir à adoptação de um processo alternativo: calibração com soluções tampões com força iónica ajustada. Os resultados dos estudos feitos sobre este assunto são apresentados na secção 3.2, onde se inclui uma descrição comparativa mais pormenorizada dos resultados obtidos com os diferentes processos de calibração usados.

3.1.3 - Eléctrodos selectivos para catiões metálicos

Nesta secção, analisa-se a literatura sobre o comportamento dos respectivos eléctrodos selectivos de membrana cristalina em medições de concentrações de catião prata(I), catião cobre(II) e catião cádmio(II) para determinação de constantes de formação dos complexos. Os eléctrodos usados têm sensores constituídos por sulfureto de prata(I) e misturas deste sal com sulfureto de cobre(II) e com sulfureto de cádmio(II), respectivamente. Serão discutidos exclusivamente os aspectos relevantes para a interpretação e possível previsão do comportamento de eléctrodos selectivos de iões deste tipo em estudos de equilíbrio químico.

Quando se usam eléctrodos selectivos de iões, uma fonte de erros potencial reside na interferência por iões de carga eléctrica e/ou tamanho semelhantes aos dos iões primários existentes na membrana.No entanto,em estudos de equilíbrio químico,este tipo de problemas só se põe,em geral,quando se determinam constantes de formação de complexos com metais mistos, ou por outras palavras,complexos heterobinucleares. Como neste trabalho apenas se estudaram sistemas binários e se usou como contra-ião uma espécie não interferente (anião nitrato), não ocorrem interferências do tipo referido que, por esta razão, não serão discutidas.

3.1.3.1 - Resposta dos eléctrodos em presença de complexantes (nomeadamente, limite inferior de resposta linear)

Em condições de funcionamento ideais, desde que a solução esteja suficientemente tamponada relativamente ao catião metálico a que o eléctrodo é selectivo (o tamponamento é feito, em princípio, pelo próprio sistema catião metálico/ligando em equilíbrio químico), os eléctrodos selectivos de iões de membrana cristalina respondem nernstianamente ao catião livre até concentrações deste catião muito baixas, sendo o limite inferior de resposta linear (L.I.R.L.) teoricamente controlado pelo produto de solubilidade dos sais constituintes das respectivas membranas.

Na prática, porém, quase nunca se verifica isto: na maioria das situações tem-se observado que os eléctrodos selectivos de iões apresentam comportamento não nernstiano mesmo a níveis de concentração muito superiores aos referidos L.I.R.L. teóricos. O comportamento não nernstiano pode manifestar-se de modos diferentes em situações diferentes, sendo os mais frequentes a redução da sensibilidade do eléctrodo ao catião primário, alteração do parâmetro $E^{0'}$ da equação (4) e instabilidade na resposta.

Para um dado eléctrodo, o comportamento depende da natureza do complexante. Além disso, para um mesmo complexante e nas mesmas condições experimentais, o comportamento dos eléctrodos selectivos a um dado catião metálico depende ainda de vários factores, nomeadamente a composição das membranas, o método de preparação e o estado físico das mesmas, e o condicionamento e tratamento prévio dos eléctrodos.

Seguidamente serão analisados alguns dados existentes na literatura sobre alguns destes aspectos.

3.1.3.1.1 - Natureza do complexante

Em soluções de tampões metálicos que difiram apenas na natureza do complexante, a resposta de um dado eléctrodo selectivo ao respectivo catião primário pode não ser a mesma em todos os casos, expecialmente se o ligando se encontra em excesso. Este problema têm sido alvo de numerosos estudos no caso particular do eléctrodo selectivo para catião cobre(II)[16-24]. A literatura é, porém, mais escassa relativamente ao que se passa nesta situação com eléctrodos selectivos para catiões prata(I) e cádmio(II)[25-33]; este facto poderá significar que este tipo de problema não assume com estes

eléctrodos a mesma gravidade que apresenta no caso do eléctrodo selectivo para catião cobre(II) e/ou que os eléctrodos selectivos para os catiões prata(I) e cádmio(II) têm sido menos utilizados do que aquele a níveis de concentrações bastante baixas, relativamente próximas dos respectivos L.I.R.L. previstos pelos produtos de solubilidade.

Eléctrodos selectivos para catião prata(I)

Na generalidade dos estudos de equilíbrio químico efectuados com eléctrodos selectivos para catião prata(I) de membrana cristalina de sulfureto de prata(I) tais como, por exemplo[34-36] (e de fio de prata recoberto de cloreto de prata(I), por exemplo[12,13,38]) não são feitas, expressamente, referências ao comportamento destes eléctrodos no decurso das determinações. No entanto, é frequente os resultados obtidos serem concordantes com outros valores da literatura quando estes existem, o que sugere que os eléctrodos referidos permitem medir pAg com precisão e exactidão aceitáveis aos níveis de concentração de catião prata(I) a que foram efectuadas as determinações (lamentavelmente, a maioria dos trabalhos são omissos quanto a este último ponto, o que impediu a elaboração de uma tabela semelhante às que adiante se apresentam para os catiões cobre(II) e cádmio(II)). Para esta situação contribui, provavelmente, a muito baixa solubilidade do sulfureto de prata(I), $\log K_{s_0} = 51,21$[39]. Por outro lado, o catião prata(I) não forma normalmente complexos com números de coordenação superiores a dois, o que limita grandemente a sua remoção da solução por complexação com ligando. Além disso, para numerosos ligandos, entre os quais se destacam os poliaminopolicarboxilados (por estarem na origem de problemas que ocorrem com eléctrodos selectivos para catião cobre(II), como se refere adiante) a estabilidade dos complexos de catião prata(I) é muito inferior à dos respectivos complexos de catião cobre(II).

A conjugação de todos estes factores pode explicar porque é que a literatura não contém qualquer menção a problemas de resposta a ligando em todos os estudos de equilíbrio químico em que foram utilizados eléctrodos selectivos para catião prata(I), ao contrário do que sucede com o electrodo selectivo para catião cobre(II) (ver adiante): as medições de catião metálico foram provavelmente efectuadas a níveis de concentração livre muito superiores ao L.I.R.L. teórico. Pela mesma razão, é previsível que este tipo de eléctrodos apresente um comportamento igualmente correcto noutros sistemas em que venha a ser utilizado, desde que as concentrações a medir sejam daquela mesma ordem de grandeza.

Eléctrodos selectivos para catiões cobre(II) e cádmio(II)

Ao contrário do que sucede com os eléctrodos selectivos para catião prata(I), no caso dos eléctrodos selectivos para catião cobre(II) existem diversos estudos publicados sobre o comportamento dos eléctrodos na presença de complexantes[16-24].

Os referidos estudos revelam que os eléctrodos selectivos para catião cobre(II) de membrana sólida nem sempre apresentam comportamento nernstiano a baixas concentrações de catião primário, em soluções de tampões metálicos. Embora não haja convergência de opiniões em questões de pormenor ou na interpretação teórica dos resultados, os dados da literatura permitem concluir que estes eléctrodos apresentam L.I.R.L. anormalmente altos na presença de aniões de ácidos poliaminopolicarboxílicos em excesso, tais como EDTA[17,18,20-24], NTA[17-20,22,24], EGTA[16] e DTPA[21]. No entanto, na presença, igualmente em excesso, de complexantes de outro tipo, tais como TRIEN[18, 22], TETREN[18,20], citrato[18], glicina[17,18,20], hidróxido[18], acetato[17,20], amoníaco[20], etilenodiamina[20], ácido iminodiacético[17,20], 1-10-fenantrolina[17, 20] e imidazola[18], o comportamento tem sido o teoricamente previsto, isto é, os valores de pCu medidos experimentalmente são concordantes com os respectivos valores calculados com base em dados conhecidos *à priori* sobre o sistema em equilíbrio.

Na tabela 3.1.1.*a* estão coligidos os intervalos de valores de pCu e de pH em que foi avaliada a resposta dos eléctrodos selectivos para o catião cobre(II) utilizados no estudo de alguns sistemas catião metálico-ligando, bem como o L.I.R.L. obtido em cada caso (em muitos casos a literatura não fornece este tipo de dados).

No caso do catião cádmio(II), a literatura referente à utilização de eléctrodos selectivos de membrana sólida em estudos de equilíbrio químico é mais escassa do que no caso do catião cobre(II). Uma possível razão para tais diferenças residirá na utilização alternativa de eléctrodos de amálgama de cádmio(II)[26,43-45] (problemas de oxidação da amálgama tem limitado a utilização dos eléctrodos de amálgama de catião cobre(II)).

Nos estudos em que eléctrodos selectivos para catião cádmio(II) têm sido utilizados na presença de complexantes[25-33] o seu comportamento revelou-se, de um modo geral, satisfatório (ver tabela 3.1.1.*b*). No entanto, Van der Linden *et al*[31] encontraram um comportamento anómalo em soluções que contêm EDTA em excesso (nestas condições o eléctrodo responde ao ligando), com unidades preparadas pelos autores e com eléctrodos Orion modelo 94-48. Os mesmos autores[31] referem que, relativamente a NTA, TRIEN e TETREN, o com-

Tabela 3.1.1.a*

Condições experimentais e resultados obtidos nas medições de pCu em diversas soluções de tampões metálicos, a 25°C

Eléctrodo	Condicionamento[a]	Meio/M	Ligando	Técnica[b]	pH[c]	pM[d]	L.I.R.L. (pM)	Ref.
Orion 94-29A	?	0,1 $HClO_4$ ou $(C_2H_5)_4NClO_4$	EDPA	X	2,2-8,8	10,8-5,2	e	40
Selectrode	A	0,1 (KNO_3)	NTA, EDTA	Y	4,7	12,7-6,9	10	24
"	"	"	"	"	8,9	18,3-10,2	13	
Orion 94-29	B	"	"	"	4,7	12,8-6,9	6	
"	"	"	"	"	8,9	18,3-10,2	11	
Selectrode[43]	?	"	"	"	4,8-10	19-7	16	41
"	?	"	EGTA	X	1,3-10	16,7-3,5	e	
Orion 94-29	C	0,1 ($KClO_4$)	DTPA	X	1,3-7,8	9,5-4,3	e	21
Orion 94-29A	"	"	EDTA[6]	"	1,3-4,9	7,7-4,2	e	

* Ver abreviaturas e notas no fim da tabela

Tabela 3.1.1.a (continuação)

Eléctrodo	Condicionamento[a]	Meio/M	Ligandos	Técnica[b]	pH[c]	pM[d]	L.I.R.L. (pM)	Ref.
Orion 94-29	?	0,1 (KNO_3)	NH_3	X	8-9	9,5-5,5	e	20
"	"	"	GLI	"	6-9	12,5-5,5	"	
"	"	"	PHEN	"	3-6	16,0-8,0	"	
"	"	"	Ac^-	"	4-6	5,5-4,5	"	
"	"	"	IDA	"	4-8	11,3-6,0	"	
"	"	"	BIPI	"	2-6	13,5-8,0	"	
"	"	"	EDTA[g]	"	---	------		
"	"	"	NTA[g]	"	---	------		
Orion 94-29A	Vários	0,1 (KNO_3)	NTA	X	2,7-7,0	8,1-3,4	>8	42
Orion 94-29A	D	0,1 (KNO_3)	NTA	Y	4,8	12-2	12	19
"	"	"	TSC	X	2,2-3,2	11,5-11,2	e	
D.K.K.Co	?	"	IDA	X	?	8-5	"	17
"	"	"	NH_3	"	"	11-5	"	
"	"	"	PHEN	"	"	9-7	"	
"	"	"	NTA	"	"	9-6	"	
"	"	"	EDTA[g]	"	"	---		

Tabela 3.1.1.b*

Condições experimentais e resultados obtidos nas medições de pCu em diversas soluções de tampões metálicos, a 25°C.

Eléctrodo	Condicionamento[a]	Meio/M	Ligandos	Técnica[b]	pH[c]	pM[d]	L.I.R.L. (pM)	Ref.
Selectrode	E	0,1 (KNO_3)	NTA, EDTA	Y	5,9-6,7	13,7-5,9	6	29
					8,7-9,0	16,1-6,7	11	
Orion 94-48A	F	"	NTA, EDTA	Y	4,5	?-2	7,5	30
					9,1	?-2	8,5	
Tacussel PCD1	?	0,5 ($NaNO_3$)	DEN	X	5,0-10,4	11,5-2,4	>11,5	27
Tacussel PCD1	?	"	PIC	X	2,5-7,2	7,3-2,3	e	33
Orion 94-48A, Selectrode c/S 42115	E	0,1 (KNO_3)	NTA, EDTA	Y	4,6-9,2	16,3-4,8	7,5	32
TOA Cd-125	"	"	"	"	"	16,3-4,8	9,0	"

* Ver abreviaturas e notas na página seguinte.

Tabela 3.1.1 (continuação)

Abreviaturas

EDPA - ácido etano-1-hidroxo-1,1-difosfónico
NTA - ácido nitrilotriacético
EDTA - ácido etilenodianino-N,N,N',N'-tetraacético
EGTA - ácido etilenoglicol-bis-(2-aminoectileter)-N,N,N',N'-tetraacético
DTPA - ácido dietilenotriaminapentaacético
GLI - glicina
PHEN - 1,10-fenantrolina
Ac^- - anião acetato
IDA - ácido iminodiacético
BIPI - 2,2'-dipiridilo
TSC - tiossemicarbazida
DEN - dietilenotriamina
PIC - ácido 2-piridinocarboxílico (ou ácido 2-picolínico)

Notas

a - A - O condicionamento em água não teve efeitos positivos ou nefastos no comportamento do eléctrodo. O condicionamento em EDTA 0,001F-0,1F ou em cianeto de potássio 0,01F foi bastante eficaz.

b - Foi tentado o condicionamento em EDTA 0,1F, mas não foi notado nenhum efeito favorável na resposta do eléctrodo. Não foi tentado o condicionamento em cianeto de potássio.

C - Os eléctrodos foram condicionados na solução problema durante a noite.

D - O condicionamento em NTA 10^{-3} M e o polimento regular do eléctrodo foram indispensáveis para obter reprodutibilidade em ±1mV.

E - O eléctrodo foi condicionado numa solução com pCd=3 e pH=3 durante cerca de 24h.

F - O eléctrodo foi polido com regularidade.

Tabela 3.1.1 (continuação)

Notas (continuação)

b - X - Titulação de soluções que contêm ligando e catião metálico, em proporções convenientes, com ácido ou base muito fortes (variação de pH).

Y - Soluções preparadas, segundo Ruzicka et al, para catião cobre(II)[43] e catião cádmio(II)[11].

c - Intervalo de valores de pH a que foram efectuadas as determinações.

d - Intervalo de valores de pM a que foram efectuadas as determinações.

e - O L.I.R.L. não foi determinado; o estudo visava a determinação de constantes de formação de complexos e os resultados obtidos foram satisfatórios.

f - Para soluções com L/M>2 não foi possível efectuar determinações: o eléctrodo indicador não estabilizava mesmo após 24 horas de contacto com a solução problema.

g - Não foi possível obter resultados satisfatórios; o eléctrodo indicador apresentou L.I.R.L. anormalmente alto.

portamento dos mesmos eléctrodos foi satisfatório.

Quanto à origem das diferenças de comportamento dos eléctrodos selectivos para os catiões cobre(II) e cádmio(II) na presença de excesso de poliaminopolicarboxilatos (tais como EDTA e NTA), e de ligandos de outro tipo, por exemplo poliaminas (tais como TRIEN e TETREN), Heijne *et al*[18], com base em estudos que efectuaram[18,23,46,47] e em dados da literatura, atribuem-nas a diferenças nas propriedades dos vários complexantes em análise: além de possíveis diferenças de estabilidade dos respectivos complexos de catião cobre(I)[48], diferenças de carga eléctrica das espécies existentes em solução poderão ser responsáveis pelo comportamento dos eléctrodos em cada caso. Os referidos autores[18] admitem que ligandos carregados positivamente (por exemplo, poliaminas na forma protonada), ou complexos metálicos carregados também positivamente, sejam repelidos pela membrana, se à superfície desta existirem catiões metálicos adsorvidos; pelo contrário, ligandos carregados negativamente (por exemplo poliaminopolicarboxilatos), ou os respectivos complexos metálicos com carga negativa, poderão atingir a superfície da membrana, ataca-la e dissolvê-la parcialmente.

Por sua vez, com base em estudos com eléctrodos selectivos de iões das marcas Denki Kagaku Keike Co. (D.K.K.) e Orion modelo 94-29, Nakagawa *et al*[17] admitem que os anormalmente altos L.I.R.L. a catião cobre(II) observados em soluções com excesso de EDTA, comparativamente com os verificados em soluções com outro tipo de complexantes, podem ter origem na grande discrepância de estabilidade dos complexos de EDTA com os diferentes catiões metálicos existentes na membrana (catião prata(I), cobre(II) e, também, vestígios de cobre(I)[23]: os complexos de cobre(II) são mais estáveis que os complexos de catião prata(I) (e de catião cobre(I)). Em consequência da referida diferença de estabilidades, o decréscimo da actividade de catião prata(I) à superfície da membrana é muito menor que o decréscimo da actividade de catião cobre(II), o que faz deslocar o equilíbrio $Ag_2S + Cu^{2+} \rightleftarrows CuS + 2Ag^+$ para a esquerda e, finalmente converte a superfície activa da membrana em sulfureto de prata(I). Assim, o eléctrodo perde sensibilidade a catião cobre(II) e o L.I.R.L. passa a ser determinado pela actividade de catião prata(I) à superfície da membrana. Por razões idênticas, a presença de catião cobre(I) à superfície da membrana interferirá com a resposta do eléctrodo a catião cobre(II) a baixos níveis de concentração deste último catião[17].

3.1.3.1.2 - Modo de preparação e estado físico das membranas

Uma análise da literatura relativa ao comportamento de eléctrodos com membranas de identica composição,na presença de complexantes, particularmente NTA e EDTA,revela que o comportamento dos eléctrodos pode variar com o modo de preparação da membrana ou com o grau de agregação dos sólidos nas mesmas. Apresentam-se, em seguida, alguns exemplos concretos de situações desse tipo.

Num estudo que visava a determinação (com fins comparativos relativamente a Selectrodes) do L.I.R.L. de vários eléctrodos comerciais em soluções tampão de catião cobre(II) com NTA e EDTA,Ruzicka *et al*[24] verificaram, por exemplo, que o eléctrodo Orion 94-29 apresentava L.I.R.L.(s) bastante altos (pCu=6 a pH=4,7 e pCu=11 a pH=8,9) comparados com os obtidos com o Selectrode activado com sensor de composição idêntica à do primeiro (pCu=10 a pH=4,7 e pCu=13 a pH=8,9). Os autores não apresentam qualquer interpretação para as diferenças encontradas, que poderão estar relacionadas com o grau de agregação do material sólido na membrana.

Nakagawa e colaboradores[17,20] chegaram a conclusões semelhantes relativamente ao comportamento dos eléctrodos Orion, modelo 94-29[20] e D. K. K.[17] Com efeito, no estudo de constantes de formação de complexos de catião cobre(II) com diversos ligandos, os referidos autores verificaram que os dois eléctrodos respondiam correctamente a catião cobre(II) na maioria dos sistemas estudados, tendo surgido problemas apenas no estudo dos complexos de NTA e de EDTA. No entanto, com o eléctrodo D.K.K.[17] embora tivesse sido possível estudar o sistema catião cobre(II)-NTA, surgiram problemas em soluções que continham excesso de EDTA; em contraste, o eléctrodo Orion apresentava um L.I.R.L. anormalmente alto na presença de excesso quer de NTA quer de EDTA. Neste caso, a diferença de comportamento dos dois electrodos pode ser atribuida a diferenças no modo de preparação da mistura de sulfuretos[17].

Os casos apresentados mostram que, mesmo quando submetidos a um tratamento e condicionamento semelhante (o que aconteceu em cada um dos estudos referidos), eléctrodos diferentes, embora com membranas de composição idêntica, podem comportar-se nas mesmas situações, de modo diferente.

3.1.3.1.3 - Condicionamento e tratamento prévio dos eléctrodos

O condicionamento e tratamento prévio a que um dado eléctrodo é submetido tem influência no seu comportamento mesmo a níveis de concentração relativamente elevados. É o que demonstram, por exemplo, os resultados de Heijne *et al*[46], obtidos com um eléctrodo selectivo para catião cobre(II) (CuS/Ag_2S) preparado pelos próprios; com efeito, Heijne *et al*[46] verificaram que o L.I.R.L., bastante alto numa calibração efectuada com eléctrodos de preparação recente, diminuia numa segunda calibração efectuada imediatamente após a primeira e era ainda inferior se a calibração tivesse lugar após uma titulação de solução de catião cobre(II) 10^{-3}M com EDTA 10^{-1}M conduzida até um excesso de 100% em ligando.

A importância que tem no comportamento de um eléctrodo, a baixas concentrações, o tipo de tratamento e condicionamento a que ele é previamente submetido, está patente também na disparidade de resultados obtidos por Ruzicka *et al*[24] e por Taddia[19] com eléctrodos idênticos (marca Orion, modelo 94-29A), em soluções de tampões metálicos, idênticos na composição e no modo de preparação (descrito por Ruzicka *et al*[24]). Efectivamente, em estudos efectuados a pH=4,7, Taddia[19] obteve uma resposta linear do eléctrodo até pCu=12 ao passo que, para Ruzicka *et al*[24], o L.I.R.L. ocorre a pCu=6.

De notar que Taddia[19] refere que o eléctrodo foi condicionado previamente em solução de NTA 10^{-3}M e que a superfície da membrana foi polida regularmente; refere ainda que só procedendo deste modo conseguiu obter os resultados referidos, com reprodutibilidade de resposta a ±1 mV. Por sua vez, Ruzicka *et al*[24] referem apenas que tentaram o condicionamento prévio do eléctrodo Orion em EDTA 0,1M e que este tipo de condicionamento não melhorou o L.I.R.L. do referido eléctrodo.

3.1.3.2 - Tempos de resposta e estabilidade

Em estudos de equilíbrio químico por potenciometria directa, a ocorrência de tempos de resposta demasiado grandes (superiores a 1 hora por cada medição) pode retirar interesse prático à utilização de eléctrodos selectivos de iões.

Este tipo de problemas não surge normalmente nas medições de pH com eléctrodos de vidro e também não se tem verificado no caso dos electrodos selectivos para catião prata(I); contudo, no caso de outros eléctrodos

selectivos de iões, entre os quais os selectivos para o catião cobre(II) e para o catião cádmio(II), pode ser limitativo da utilização dos eléctrodos por razões de operacionalidade (experiências demasiado demoradas) e por constituir uma potencial causa de erros nas determinações.

O conceito de tempo de resposta de um dado eléctrodo, em determinadas condições experimentais, está intimamente ligado ao conceito de potencial estável (isto é, potencial invariável, dentro de certos limites pré estabelecidos) do mesmo eléctrodo, nas mesmas condições.

Neste estudo adoptou-se, como critério de estabilidade de um dado eléctrodo numa dada solução, que este mantenha um potencial invariável (a menos de ±0,1 mV) durante, pelo menos, 5 minutos. Mas um critério bem diferente foi seguido, por exemplo, num estudo relativamente recente sobre complexos de cobre(II) com EGTA[16]. Neste caso, em cada ponto da titulação, de catião cobre(II) com EGTA, o potencial do eléctrodo Orion 94-29A era registado cerca de 10 segundos após a adição de titulante.

Com estes exemplos pretende-se mostrar que os conceitos de tempo de resposta e estabilidade de potencial têm sido implementados, na prática, algo subjectivamente, particularmente quando aplicados a eléctrodos que apresentam desvios no valor do potencial normal, E^0, e decréscimos do declive, s, ao longo do tempo, na presença de complexantes[16,19-21] ou mesmo em soluções puras de catião metálico[32,49-51].

Deve pois concluir-se que, qualquer que seja o critério de estabilidade utilizado, os resultados obtidos com eléctrodos que apresentam as características referidas no parágrafo anterior não devem ser aceites, sem reservas, antes de serem criteriosamente testados.

3.1.3.3 - Conclusões

O conhecimento que se tem, neste momento, sobre a influência de complexantes no comportamento dos eléctrodos selectivos de catiões metálicos não permite interpretar completamente os resultados obtidos em cada um dos casos estudados, muito menos as discrepâncias encontradas quando um mesmo eléctrodo é usado com diversos ligandos ou quando diferentes unidades (ou unidades condicionadas de modo diferente) são usadas no estudo de um mesmo sistema. Por maioria de razão não é possível prever, com segurança, o comportamento de uma dada unidade num sistema que se pretende estudar pela primeira vez. Consequentemente, impõe-se, em cada situação específica, um estudo prévio do comportamento do eléctrodo em questão, nas condições em que vai ser usado. Este estudo é particularmente importante quando se pre-

tende efectuar determinações, por potenciometria directa, a concentrações muito baixas, próximas do L.I.R.L. previsto pelo produto de solubilidade dos sais constituintes da membrana do eléctrodo.

Convém, no entanto, notar que, tanto quanto os dados acumulados até ao momento permitem concluir, a níveis de concentração relativamente elevados (bastante superiores aos L.I.R.L. teóricos) e/ou para sistemas que não envolvam ligandos aniónicos fortemente complexantes (como é o caso dos poliaminopolicarboxilatos), pode-se esperar que os eléctrodos selectivos de iões em questão apresentem um comportamento aproximadamente nernstiano, desde que tenham sido submetidos a tratamento e condicionamento prévios apropriados. Uma vez que este último aspecto também influencia o comportamento dos eléctrodos, embora em extensão variável de eléctrodo para electrodo, especialmente a baixas concentrações, é conveniente efectuar sempre um estudo prévio dele, a não ser que se disponha, à partida, de dados suficientemente completos para a unidade que se pretende utilizar.

A estabilidade, no tempo, do potencial do eléctrodo é outro aspecto importante a considerar quando se fazem medições por potenciometria directa. Dado que, como se referiu em 3.1.3.2, são frequentes flutuações e deslizamento no tempo do potencial dos eléctrodos selectivos de iões, é necessário para além de definir, à partida, critérios de estabilidade que pareçam adquados, avaliar, *a posteriori*, a precisão e a reprodutibilidade dos resultados obtidos nas medições. O processo que foi usado neste trabalho para este fim, será descrito em 3.3.4.

BIBLIOGRAFIA

1 - Fedman, Anal. Chem., 28, 1859(1956).

2 - Irving, Miles e Petit, Anal. Chim. Acta, 38, 475(1967).

3 - McBryde, Analyst, 94, 337(1969).

4 - McBryde, Analyst, 96, 739(1971).

5 - Dunsmore e Midgley, Anal. Chim. Acta, 61, 115(1972).

6 - Rossotti, Talanda, 21, 809(1974).

7 - Bates, "Determination of pH, theory and practice", 2th ed., John Wiley & Sons, New York, 1973, pág. 351.

8 - Camões e Covington, Anal. Chem., 46, 1547(1974).

9 - Covington e Ferra, Anal. Chem., 49, 1363(1977).

10 - Bates, "Determination of pH, theory and practice", 2th ed., John Wiley & Sons, New York, 1973, pág. 364.

11 - Linnet, "pH measurements in theory and practice", Radiometer A/S, Copenhagen, 1970, pág. 84.

12 - Granberg e Sjöberg, Acta Chem. Scand., A, 33, 531(1979).

13 - Fraústo da Silva, Rev. Port. Quim., 7, 230(1965).

14 - Powell e Curtis, J. Chem. Soc., B, 1205(1966).

15 - Hedwig e Powell, Anal. Chem., 43, 1206(1971).

16 - Ohzeki, Saruhashi e Kambara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 2548(1980).

17 - Nakagawa, Wada e Sako, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 1303(1980).

18 - Heijne e Van der Linden, Anal. Chim. Acta, 96, 13(1978).

19 - Taddia, Microchem. J., 23, 537(1978).

20 - Nakagawa, Wada e Hayakawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 424(1975).

21 - Baumann, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1827(1974).

22 - Jyo, Hashizume e Ishibashi, Anal. Chem., 49, 1868(1977).

23 - Heijne e Van der Linden, Anal. Chim. Acta, 93, 99(1977).

24 - Hansen, Lamm e Ruzicka, Anal. Chim. Acta, 59, 403(1972).

25 - Yamashita, Komatsu e Nakagawa, Bull. Chem Soc. Jpn., 49, 2073(1976).

26 - Granberg e Sjöberg, Acta Chem. Scand., A, 35, 193(1981).

27 - Cromer-Morim e Schaff, C.R. Acad. Sc. Paris, C, 283, 621(1976).

28 - Burdin, Mesglide e Porthault, C.R. Acad. Sc. Paris, C, 276,173(1973).

29 - Ruzicka e Hansen, Anal. Chim. Acta, 63, 115(1973).

30 - Heijne e Van der Linden, Talanta, 22, 923(1975).

31 - Van der Linden e Oostervink, Anal. Chim. Acta, 108,169(1979).

32 - Kivalo, Virtanen, Wickstsöm, Wilson, Pungor, Tóth e Sundholm, Anal. Chim. Acta, 87, 387(1976).

33 - Scharff, Anal. Chim. Acta, 87, 499(1976).

34 - Redinha e Leitão, Rev. Port. Quim., 16, 14(1974).

35 - Tombeux, Goeminne e Eeckhaut, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1655(1977).

36 - Redinha e Costa, Comunicação 11A2.3, 3º Encontro Nacional de Química, Coimbra, 1981.

37 - Machtinger, Sloim-Bombard e Tremillon, Anal. Chim. Acta, 107, 349 (1979).

38 - Ohtaki e Ito, J. Coord. Chem., 3, 131(1973).

39 - Sillén e Martell, Ed., "Stability constants of metal-ion complexes. Special Publication nº 17", The Chemical Society, Londres, 1964.

40 - Wada e Fernando, Anal. Chem., 43, 751(1971).

41 - Hansen e Ruzicka, Talanda, 20, 1105(1973).

42 - Midgley, Anal. Chim. Acta, 87, 7(1976).

43 - Néher-Neumann, Acta Chem. Scand., A, 33, 421(1979).

44 - Aguiar, Alegret e Casassas,J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 733(1977).

45 - Jawaid, Talanta, 27, 95(1980).

46 - Heijne, Van der Linden e den Boef, Anal. Chim. Acta, 89, 287(1977).

47 - Heijne, Van der Linden e den Boef, Anal. Chim. Acta, 98, 221(1978).

48 - Hulanicki e Lewenstam, Talanta, 23, 661(1976).

49 - Sekerka e Lechner, Anal. Lett., 415(1978).

50 - Lima e Machado, Rev. Por. Quim., aceite, (1982) e referências aí contidas.

51 - Johansson e Edström, Talanta, 19, 1623(1972).

3.2 - ELÉCTRODO SELECTIVO PARA O CATIÃO HIDROGÉNIO (VIDRO)

Como se referiu em 3.1.2, o trabalho realizado incluiu uma análise experimental dos processos que têm sido mais usados na calibração de eléctrodos de vidro em termos de pc_H, com vista à determinação de constantes de formação de complexos (em sistemas que envolvem protólises).

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados desse estudo e descreve-se um processo de calibração alternativo que se desenvolveu para realizar a calibração no intervalo de concentrações de catião hidrogénio em que as medições foram feitas neste trabalho (meio aproximadamente neutro ou moderadamente alcalino, pc_H=6-10). O processo consiste em fazer a calibração com soluções idênticas aos tampões primários do N.B.S. mas com força iónica ajustada (a 0,1M). A análise dos resultados obtidos demonstra que o processo é razoável quando comparado com os usados anteriormente ou analisado em termos de resultados obtidos para constantes de acidez.

3.2.1 - Calibração com soluções padrões de ácidos (bases) muito fortes ou com constantes de protólise

Conforme foi mencionado em 3.1.2, o processo de calibração dos eléctrodos de vidro, em termos de pc_H, tem consistido basicamente na utilização das seguintes soluções padrões: ácidos e bases muito fortes, para calibrações em meios fortemente ácidos e fortemente alcalinos, respectivamente, e ácidos e bases com constantes de protólise, para calibrações na zona intermédia de valores de pc_H.

Neste trabalho, com o objectivo de estabelecer o processo de calibração mais conveniente para a sua execução experimental, efectuaram-se calibrações com soluções de cada um dos tipos referidos.

Os resultados obtidos revelaram alguns aspectos interessantes, pouco discutidos na literatura, que se passam a descrever.

3.2.1.1 - Calibração com ácidos (bases) muito fortes

Na figura 3.2.1 e na tabela 3.2.1 apresentam-se os resultados referentes à calibração de um eléctrodo de vidro Philips GAH110 (com electrodos de outras marcas e modelos obtiveram-se resultados semelhantes) com soluções padrões de ácido nítrico (obtidas por adição de pequenos volumes de ácido nítrico 0,1M a 50,00cm^3 de nitrato de potássio 0,1M ou padrões discretos de ácido nítrico, para as concentrações mais elevadas). As figura e tabela evidenciam que o uso de soluções padrão de ácido muito forte apenas permite calibrar eléctrodos de vidro para concentrações de catião hidrogénio superiores a $5 \cdot 10^{-4}$M: para esta gama de concentrações (zona B da figura e da tabela) obtém-se uma resposta linear (R=0,99991) com declive próximo do valor teórico (valor sublinhado na tabela); o desvio da linearidade (valores de R inferiores ao referido anteriormente), que a resposta do eléctrodo apresenta para concentrações de catião hidrogénio superiores a $5 \cdot 10^{-3}$M (zona C) é apenas aparente e deve-se à presença de potenciais de junção residuais (ver apêndice 6) que deverão ser subtraídos ao valor das diferenças de potencial da célula. Para concentrações de catião hidrogénio inferiores a $5 \cdot 10^{-4}$M (zona A) ocorrem desvios da linearidade (valores de R, na tabela, inferiores aos correspondentes á zona B), além de que a resposta é instável, devido à não existência de poder tampão suficiente para estabilizar o eléctrodo.

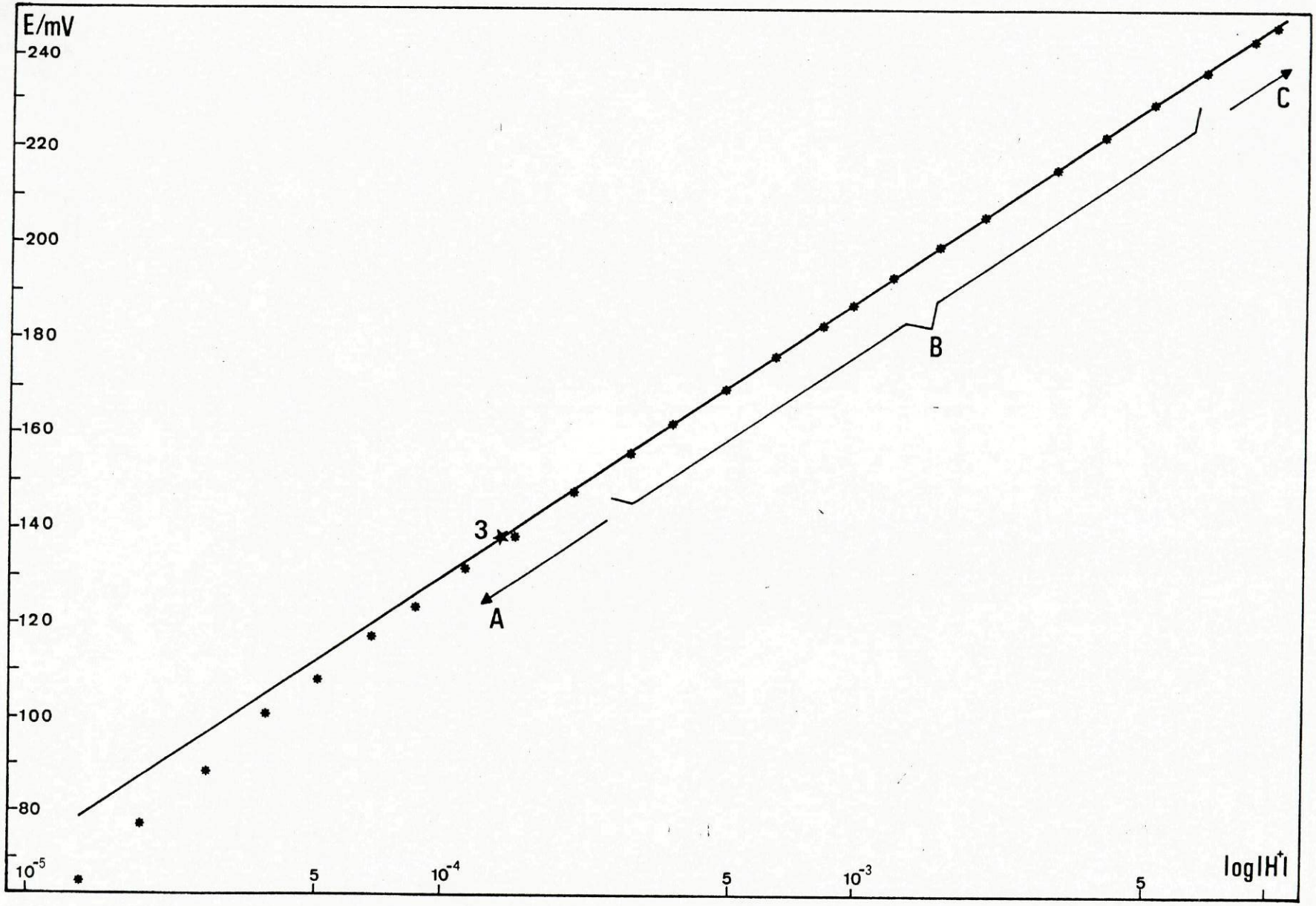


Figura 3.2.1: Calibração do eléctrodo Philips GAH 110 com ácido muito forte (ver tabela 3.2.1).

Tabela 3.2.1

Calibração do eléctrodo Philips GHA 110 com ácido muito forte[a]

	$c_H/\underline{M}$	$s/mV.década^{-1}$	$E_H^{0'}/mV$	R
A	$1\cdot10^{-4}$[b]	72,2	408,2	0,99789
	$1\cdot10^{-4}$ - $1\cdot10^{-3}$[b]	61,9	369,7	0,99975
B	$5\cdot10^{-4}$ - $5\cdot10^{-3}$[b]	59,5	362,2	0,99991
C	$1\cdot10^{-3}$ - $1\cdot10^{-2}$[b]	57,8	357,8	0,99980
	$5\cdot10^{-3}$ - $5\cdot10^{-2}$[c]	50,7	337,4	0,99881
	$1\cdot10^{-2}$ - $1\cdot10^{-1}$[c]	44,2	326,6	0,99685

a - Meio: $I = 0,1\underline{M}(KNO_3)$; temperatura: 25°C; s, declive; $E^{0'}$, potencial formal, referido ao E.S.C.; R, coeficiente de correlação do ajuste.

b - Titulação do meio iónico com ácido nítrico $0,1\underline{M}$.

c - Padrões discretos de ácido nítrico.

Na calibração por meio de soluções de base muito forte verificam-se problemas do mesmo tipo que os referidos para meio fortemente ácido, acrescidos de eventuais interferências de catiões de metais alcalinos e alterações do potencial de assimetria da membrana provocadas pelo anião hidróxido, difíceis de quantificar (ver 3.1.2). Como exemplo de calibração nestas condições apresentam-se os resultados de uma titulação de hidróxido de sódio 0,02M (0,08M em nitrato de potássio para se ter força iónica 0,1M) com ácido nítrico 0,1M, efectuada com um eléctrodo Philips GAH 110. Os dados experimentais foram submetidos a três tratamentos distintos, tendo-se obtido as três curvas de calibração representadas na figura 3.2.2.: a curva X foi traçada directamente em termos de pc_{OH} e as curvas Y e Z foram traçadas em termos de pc_H. Nestas últimas, pc_H foi obtido por calculo ($pc_H = pK_{ag} - pc_{OH}$), entrando com dois valores diferentes para a constante de autoprotólise estequiométrica da água (25°C, I=0,1M), concretamente $1,097 \cdot 10^{-14}$[1] (curva Y) e $1,398 \cdot 10^{-14}$ (curva Z) (valor determinado neste trabalho, ver apêndice 1). Os parâmetros da equação de resposta do eléctrodo e os respectivos coeficientes de correlação de ajuste, calculados para conjuntos de pontos de cada uma das curvas de calibração referidas, são apresentadas na tabela 3.2.2.

As referidas figura e tabela mostram que, as condições experimentais usadas, o eléctrodo responde linearmente apenas para concentrações de anião hidróxido superiores a $1,0 \cdot 10^{-2}$M, ou, mais concretamente, no intervalo $1,0 \cdot 10^{-2}$M-$2,0 \cdot 10^{-2}$M, visto este último ser o maior valor de c_{OH} utilizado (R=0,99996); é de notar, porém, que, no referido intervalo, contrariamente ao que sucede em meio fortemente ácido, o declive é nitidamente inferior ao valor teórico (valor sublinhado na tabela).

Importância do valor da constante de autoprotólise da água na exatidão das calibrações com bases muito fortes

A não coincidência das curvas de calibração Y e Z, incluídas na figura 3.2.2, evidencia a importância do valor da constante de autoprotólise da água utilizado no cálculo de pc_H, a níveis de concentrações muito baixos (em meio alcalino): com efeito, a figura 3.2.2 mostra que para um dado valor de diferença de potencial lido, o valor de pc_H obtido através da calibração Y difere cerca de 0,1 unidades do valor que se obtém através da calibração Z. De facto, embora os declives das duas curvas sejam iguais (s=56,7mV/década) (tabela 3.2.2) os valores dos potenciais formais diferem

Tabela 3.2.2

Calibração do eléctrodo Philips GHA 110 com base muito forte[a]

	$c_{OH}/\underline{M}$	$c_H/\underline{M}$	$s/mV.década^{-1}$	$E^{0'}/mV$	R
X	$1,0\cdot10^{-2}$ - $2,0\cdot10^{-2}$		-56,7	-441,9	0,99996
	$5,2\cdot10^{-3}$ - $1,5\cdot10^{-2}$		-60,1	-448,2	0,99973
Y[b]		$6,1\cdot10^{-13}$ - $1,0\cdot10^{-12}$	56,7	349,9	0,99996
		$7,3\cdot10^{-13}$ - $2,1\cdot10^{-12}$	60,1	390,4	0,99973
Z[b]		$7,8\cdot10^{-13}$ - $1,3\cdot10^{-12}$	56,7	343,6	0,99996
		$9,3\cdot10^{-13}$ - $2,7\cdot10^{-12}$	60,1	384,1	0,99972

a - Ver nota (a) da tabela 3.2.1.

b - No cálculo dos valores da concentração de catião hidrogénio, c_H, a partir dos correspondentes valores da concentração de anião hidróxido, c_{OH}, usaram-se os seguintes valores da constante de autoprotólise estequiométrica da água: $1,097\cdot10^{-14}$ (Y) e $1,398\cdot10^{-14}$ (Z).

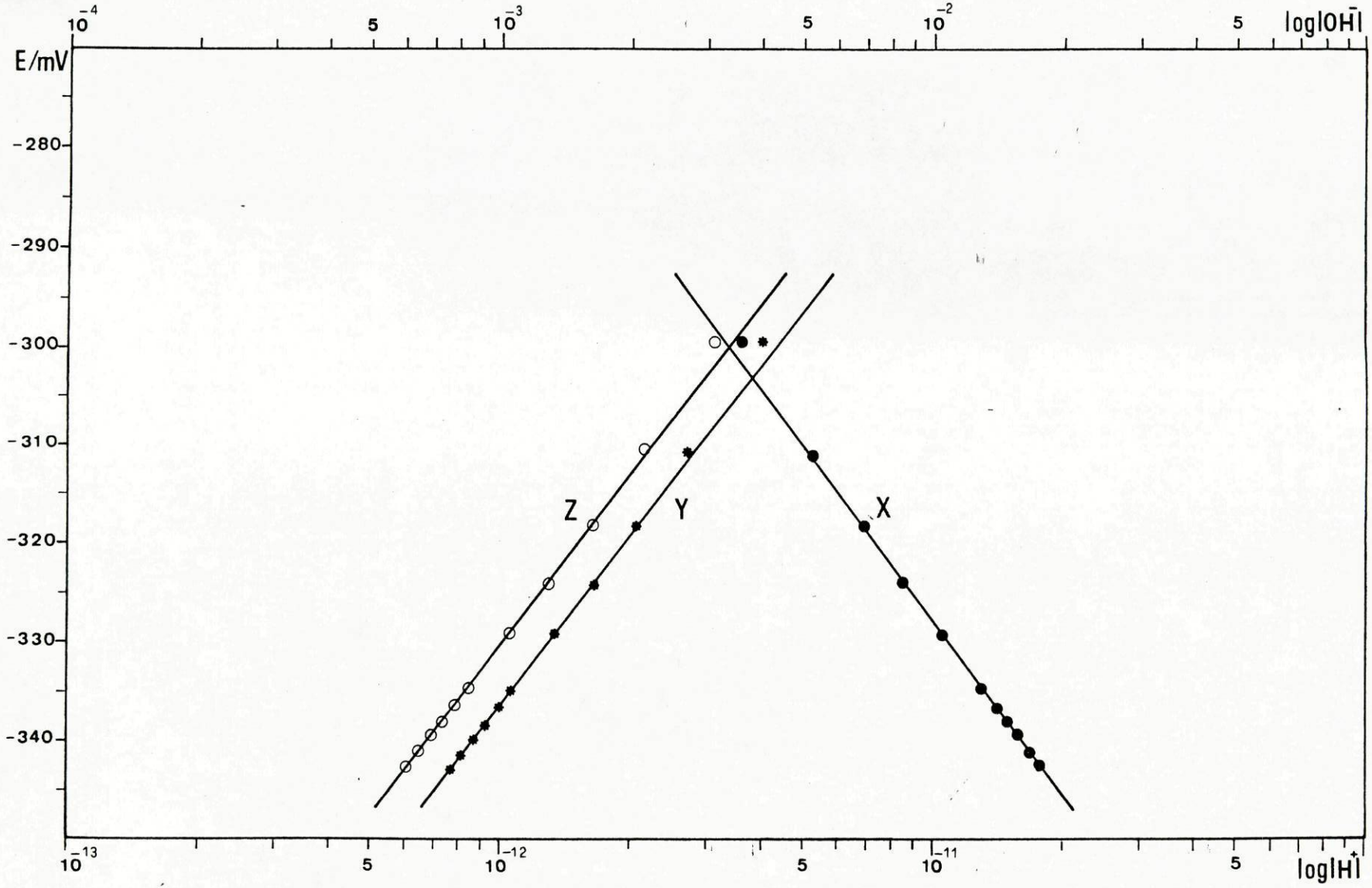


Figura 3.2.2: Calibração do eléctrodo Philips GAH 110 com base muito forte. X: $E=f(pc_{OH})$; Y e Z: $E=f(pc_{H})$ (ver nota (b) da tabela 3.2.2).

significativamente ($E_H^{0'}$=349,9mV, curva Y; $E_H^{0'}$=343,6mV, curva Z, tabela 3. 2.2).

Logo, um outro problema que se põe quando se pretende efectuar determinações de pc_H em meio alcalino, a partir de calibrações com soluções padrões de bases muito fortes, é o da exactidão do valor da constante de autoprotólise estequeométrica utilizada no cálculo de pc_H. É obvio que qualquer inexactidão no valor desta constante introduz erro nos valores de pc_H das soluções padrões e, consequentemente, nos resultados das medições posteriores. A obtenção de valores da literatura da referida constante, para as condições de meio usadas, nem sempre é possível e a sua determinação experimental, simultaneamente com a calibração do eléctrodo de vidro, não é fácil e pode não ser isenta de erro. Refira-se, por exemplo, que a utilização, para este fim, do método de Rossotti[2], que usa a expressão K_{ag} = = antilog $(E_H^{0'} - E_{OH}^{0'})/s$ (os símbolos têm o significado habitual), sendo $E_H^{0'}$ e $E_{OH}^{0'}$ obtidos em calibrações com soluções padrões de ácido forte (em termos de pc_H) e de base muito forte (em termos de pc_{OH}), respectivamente, pode envolver erros significativos. De facto, na referida expressão é atribuído ao declive, s, o valor teórico, o que, na maioria dos casos, não corresponde ao comportamento real do eléctrodo de vidro, particularmente em meio alcalino[3]. Considerações análogas se podem fazer para outros métodos[4] em que se admita para o declive em meio alcalino o valor teórico, sem confirmação experimental prévia.

3.2.1.2 - Calibrações com ácidos (bases) com constantes de protólise

Para calibrar o eléctrodo de vidro no intervalo de concentrações de catião hidrogénio compreendido entre cerca de 10^{-3}M e cerca de 10^{-11}M ($3<pc_H<11$) não é possível utilizar ácidos e bases muito fortes, visto que estes não asseguram à solução o poder tampão necessário à obtenção de uma resposta estável do eléctrodo.

Por essa razão e para resolver o problema da calibração no referido intervalo, tem-se recorrido, por vezes, à utilização de ácidos e bases com constantes de protólise, conforme se mencionou em 3.1.2. Nestes casos, o poder tampão é garantido pela presença em solução de, pelo menos, um par conjugado ácido/base com concentrações analíticas relativamente elevadas quer de ácido quer da respectiva base conjugada. Na prática, geralmente, procede-se à titulação de ácidos (ou bases) de força intermédia e constantes de acidez (ou de basicidade) estequiométricas conhecidas, com bases (ou ácidos) muito fortes.

Este processo de calibração tem, no entanto, alguns inconvenientes que serão apontados com o apoio de resultados obtidos num caso concreto: calibração com ácido acético (HA)/anião acetato (A^-) (mais precisamente por adição de ácido acético 1M a hidróxido de sódio $3{,}8\cdot10^{-3}$M com força iónica 0,1M, ajustada com nitrato de potássio, de modo a obter soluções com concentrações no intervalo $6\cdot10^{-3}\text{M} < C_{HA} < 3\cdot10^{-2}\text{M}$). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.2.3 e na figura 3.2.3 (zona A), juntamente com resultados obtidos na calibração com ácido muito forte, já mencionada anteriormente (zona B). Na figura 3.2.3, para melhor evidenciar certos promenores de comportamento que serão discutidos a seguir, duplicou-se (mediante uma translação de 20mV na escala das ordenadas) a representação gráfica dos pontos experimentais correspondentes às referidas calibrações. Na figura incluem-se ainda duas calibrações no intervalo pc_H 5,0-3,7, obtidas com os mesmos valores experimentais mas com dois valores diferentes para a constante de protólise estequiométrica do ácido acético obtidos na literatura.

Exactidão da constante de protólise

A figura 3.2.3 evidencia que os valores de pc_H calculados com base em calibrações deste tipo são muito sensíveis ao valor da constante de protólise usada (neste caso constante de acidez estequeométrica (25°C, I = 0,1M) do ácido acético). Concretamente, uma diferença de 0,02 unidades no valor de pK_a usado (usaram-se os valores pKa = 4,53[6], símbolos ○ na figura, e pK_a = 4,551[5], símbolos ● na figura) provoca uma translação na curva de calibração de cerca de 0,03 unidades de pc_H ou seja aproximadamente 2mV. A exactidão da calibração exige, portanto, que os valores de pK_a utilizados, válidos para as condições experimentais usadas, sejam muito rigorosos; é difícil, porém, avaliar os dados da literatura quanto a este requisito.

Continuidade dos troços da calibração

A figura 3.2.3 e a tabela 3.2.3 mostram que o ajuste simultâneo dos conjuntos dos pontos referentes a dois ácidos diferentes (ácido acético/anião acetato, zona A, e ácido nítrico, zona B) é aceitável, R = 0,99984 (tabela 3.2.3; ver também, na figura, a curva de calibração referente à escala das ordenadas à direita). No entanto, os ajustes separados diferem entre si, significativamente (comparem-se, na tabela 3.2.3, os valores de s e de $E_H^{0\prime}$ correspondentes aos troços de calibração A e B; ver também na fi-

Tabela 3.2.3

Calibrações do eléctrodo Philips GAH 110 com ácidos muito forte[a] e com constante de protólise[b,c]

	$C_H/\underline{M}$	$s/mV.década^{-1}$	$E_H^{o'}/mV$	R
B	$4\cdot10^{-3} - 4\cdot10^{-2}$ [a]	58,5	354,1	0,99998
A	$4\cdot10^{-4} - 2\cdot10^{-3}$ [b]	63,3	369,3	0,99996
A+B	$4\cdot10^{-4} - 4\cdot10^{-2}$ [a,b]	61,3	361,8	0,99984

a - Soluções padrão de ácido nítrico (✱).

b - Soluções padrão de ácido acético/anião acetado, pKa=4,551[5] (●).

c - Ver nota (a) da tabela 3.2.1.

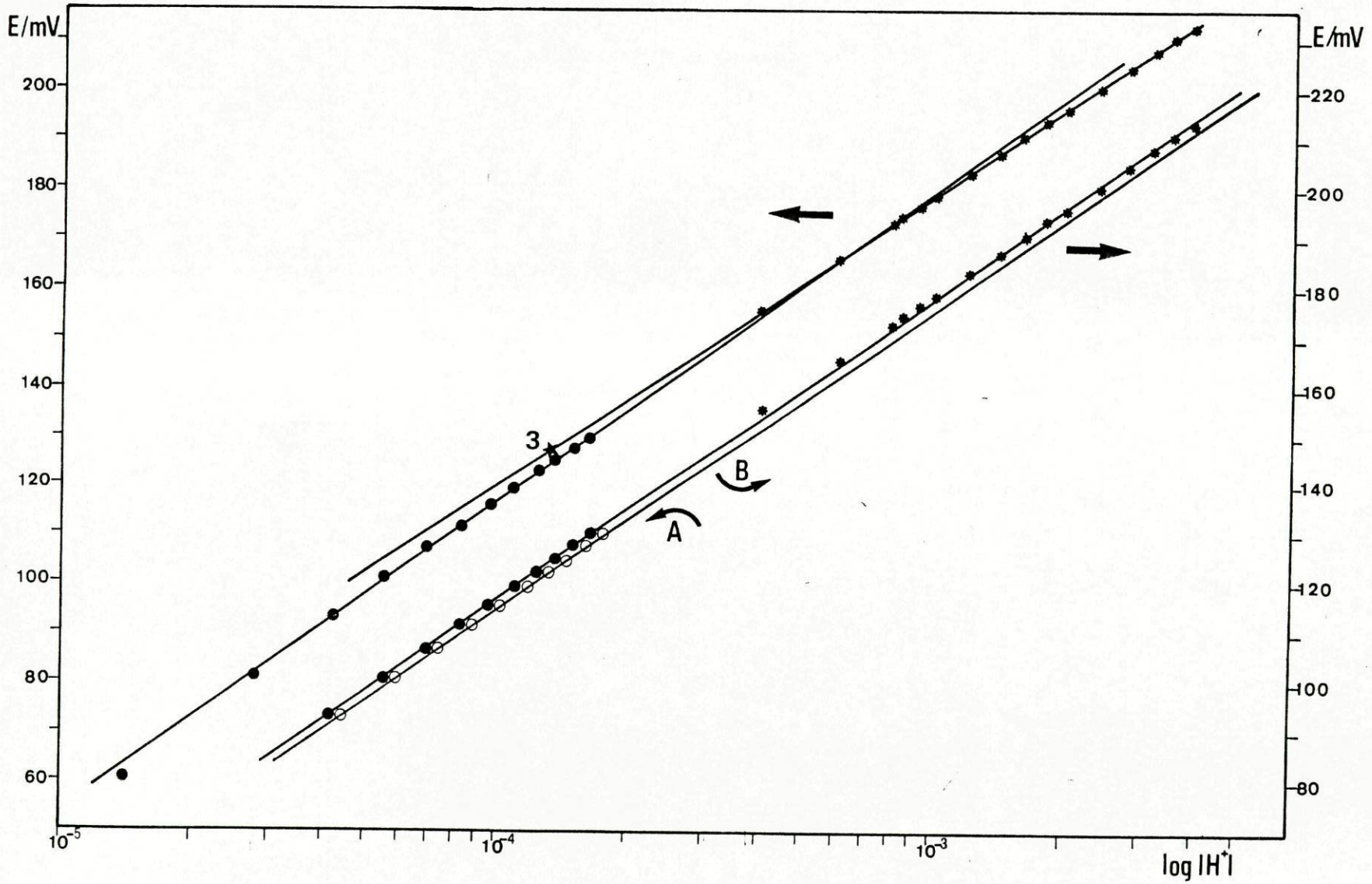


Figura 3.2.3: Calibração do eléctrodo Philips GAH 110 com ácidos com constantes de protólise (Zona A: pK_a=4,551[5] (●) e pK_a=4,53[6] (○)) e muito forte (Zona B (✱)) (ver detalhes no texto).

gura, os troços de calibração referentes à escala das ordenadas à esquerda).

A necessidade de proporcionar à solução um certo poder tampão implica que cada par conjugado ácido/base só permita calibrar o eléctrodo de vidro apenas num intervalo de cerca de uma unidade de pc_H em torno do valor de pK_a do respectivo ácido. Decorrente deste facto surge um problema que está, aliás, relacionado com o já discutido (exactidão da constante de protólise): a continuidade (melhor, a falta de continuidade!) dos troços da curva de calibração obtidos com diferentes pares conjugados ácido/base (ou ácido ou base muito fortes). Na realidade, como o exemplo apresentado evidencia, a continuidade pode ser mais aparente do que real.

3.2.1.3 - Conclusões

O estudo feito sobre os processos de calibração em que se utilizam soluções padrões de ácidos e de bases, muito fortes ou com constantes de protólise, evidenciou as limitações destes processos. Estas limitações seriam severas se tais processos fossem usados para realizar a calibração no intervalo de pc_H usados neste trabalho (pc_H=6-10), dada a necessidade de usar vários pares conjugados ácido/base para cobrir este intervalo.

De notar, ainda, que extrapolação para os meios neutro e alcalino, da calibração estabelecida em meio fortemente ácido (com soluções padrões de ácidos muito fortes) que tem sido uma prática muito corrente, pode não ser satisfatória, uma vez que a sensibilidade da maioria dos electrodos de vidro não se mantém constante num intervalo tão amplo de valores de pH: o valor de declive, s, em meio alcalino é inferior ao teórico.

Em face das limitações apontadas, procurou-se estabelecer um processo alternativo de calibração que levantasse menos problemas o qual será descrito seguidamente.

3.2.2 - Calibração com soluções padrão idênticas aos tampões primários mas com força iónica ajustada

3.2.2.1 - Descrição do método

Os tampões primários do N.B.S. com excepção do tampão di idrogenofosfato de potássio 0,025m/hidrogenofosfato de dissódio 0,025m, cuja força iónica é 0,1m, apresentam forças iónicas inferiores a este valor e variáveis de tampão para tampão, o que impede o seu uso para calibrações em termos de pc_H, que exige força iónica constante. Contudo, para os outros dois padrões mais usados, concretamente hidrogenoftalato de potássio 0,05m (força iónica 0,05m) e borax 0,01m (força iónica 0,02m), existem descritos na literatura valores de pa_H para soluções com forças iónicas superiores (obtidas por adição de electrólito inerte), até 0,1M ou próximas[7,8].

A disponibilidade destes dados sugeriu que se poderia fazer a calibração com os três tampões referidos, mas com força iónica ajustada nos dois últimos a 0,1M (com nitrato de potássio) o usando correcções de pa_H aos valores N.B.S. tabelados, obtidas na literatura, para obter os valores das respectivas actividades de catião hidrogénio.

Para o tampão de hidrogenoftalato de potássio, a literatura[8] continha o valor da correcção para força iónica 0,1M; para o tampão borax houve que realizar uma extrapolação[9] (ver apêndice 7).

A escolha destes tampões era particularmente apropriada para a situação entre mãos, já que eles cobrem, aproximadamente, o intervalo de pc_H de 6 a 10, onde se pretendia fazer as determinações.

A composição das soluções tampão usadas é indicada em pormenor na parte experimental (secção 4.1.2). Os detalhes do processo de cálculo de pc_H a partir dos valores de pa_H (usando a expressão $pc_H = pa_H - pf_H$, com f_H igual ao factor de actividade de catião hidrogénio à força iónica 0,1M) são descritos no apêndice 7. Neste mesmo apêndice se discute a influência da temperatura nos valores das diversas grandezas envolvidas e resultados finais.

Os resultados obtidos para pa_H e c_H das soluções usadas às temperaturas de 10, 25 e 40°C são apresentadas na tabela 3.2.4.

Tabela 3.2.4

Concentrações de catião hidrogénio calculadas para soluções tampões com força iónica 0,1M.

Tampão	Substância(s) base do tampão	$t/^{o}C$	pa_H	c_H/M
1	$Na_2B_4O_7$ 0,01M	10	9,276	$6,381 \cdot 10^{-10}$
	"	25	9,124	$9,056 \cdot 10^{-10}$
	"	40	9,012	$1,172 \cdot 10^{-9}$
2	KH_2PO_4 0,025M; Na_2HPO_4 0,025M	10	6,923	$1,439 \cdot 10^{-7}$
		25	6,865	$1,644 \cdot 10^{-7}$
		40	6,838	$1,750 \cdot 10^{-7}$
3	$KHC_8O_4H_4$ 0,05M	10	3,954	$1,339 \cdot 10^{-4}$
	"	25	3,964	$1,309 \cdot 10^{-4}$
	"	40	3,991	$1,230 \cdot 10^{-4}$

3.2.2.2 - Discussão dos resultados

A partir dos valores de pc_H obtidos para as soluções tampão preparadas (tabela 3.2.4) estabeleceram-se rectas de calibração para conjuntos de duas ou das três soluções padrão referidas. Na tabela 3.2.5 apresentam-se os resultados obtidos a 25°C.

A referida tabela evidencia que a recta de calibração obtida com as soluções tampão 1, 2 e 3 (tabela 3.2.4) apresenta um coeficiente de correlação aceitável (R=0,99990) No entanto, considerando os troços de calibração referentes apenas a duas soluções tampão, constata-se (tabela 3.2.5 e figura 3.2.4) que o declive associado às soluções 1 e 2, de pc_H mais elevado, (s=56,7mV/década) é inferior ao obtido para as soluções 2 e 3,de pc_H inferior, (s=59,6 mV/década). Este comportamento é compatível com o observado em calibrações com soluções de base muito forte (s=56,7 mV/década, valor sublinhado na tabela 3.2.2) relativamente a calibrações com ácido muito forte (s=59,5 mV/década, valor sublinhado na tabela 3.2.1) e ocorre frequentemente em eléctrodos de vidro[3], provavelmente devido a uma redução de sensibilidade destes eléctrodos a baixas concentrações de catião hidrogénio.

Em face deste comportamento, nos estudos de equilíbrio químico efectuados, a calibração dos eléctrodos de vidro foi realizada apenas com as soluções tampão 1 e 2, quando se pretendia medir valores de pc_H superiores a 7; para medições de valores de pc_H inferiores a 7 utilizaram-se na calibração apenas as soluções tampão 2 e 3.

Tanto quanto foi possível avaliar, o processo de calibração utilizado é concordante com aquele (referido em 3.2.1.1) em que se usam soluções de ácido ou base muito fortes: concretamente verificou-se que a calibração com os tampões diidrogenofosfato de potássio/hidrogenofosfato de dissódio (2) e hidrogenoftalato de potássio (3) (s=59,6 mV/década, $E_H^{0'}$= =361,6 mV, tabela 3.2.5) coincidia com a calibração com ácido muito forte na zona de resposta linear (s=59,5 mV/década, $E_H^{0'}$=362,2 mV, valores sublinhados na tabela 3.2.1; na figura 3.2.1 as rectas de calibração coincidiriam;algo de semelhante se verificou para a calibração com os tampões borax (1) e diidrogenofosfato de potássio/hidrogenofosfato de sódio (2) (s= =56,7 mV/década, $E_H^{0'}$=341,9 mV, tabela 3.2.5),relativamente à calibração com base muito forte,na zona de resposta linear (s=56,7 mV/década,$E_H^{0'}$=343,6 mV, valores sublinhados na tabela 3.2.2, que foram determinados com base no valor de K_{ag} determinado neste estudo).

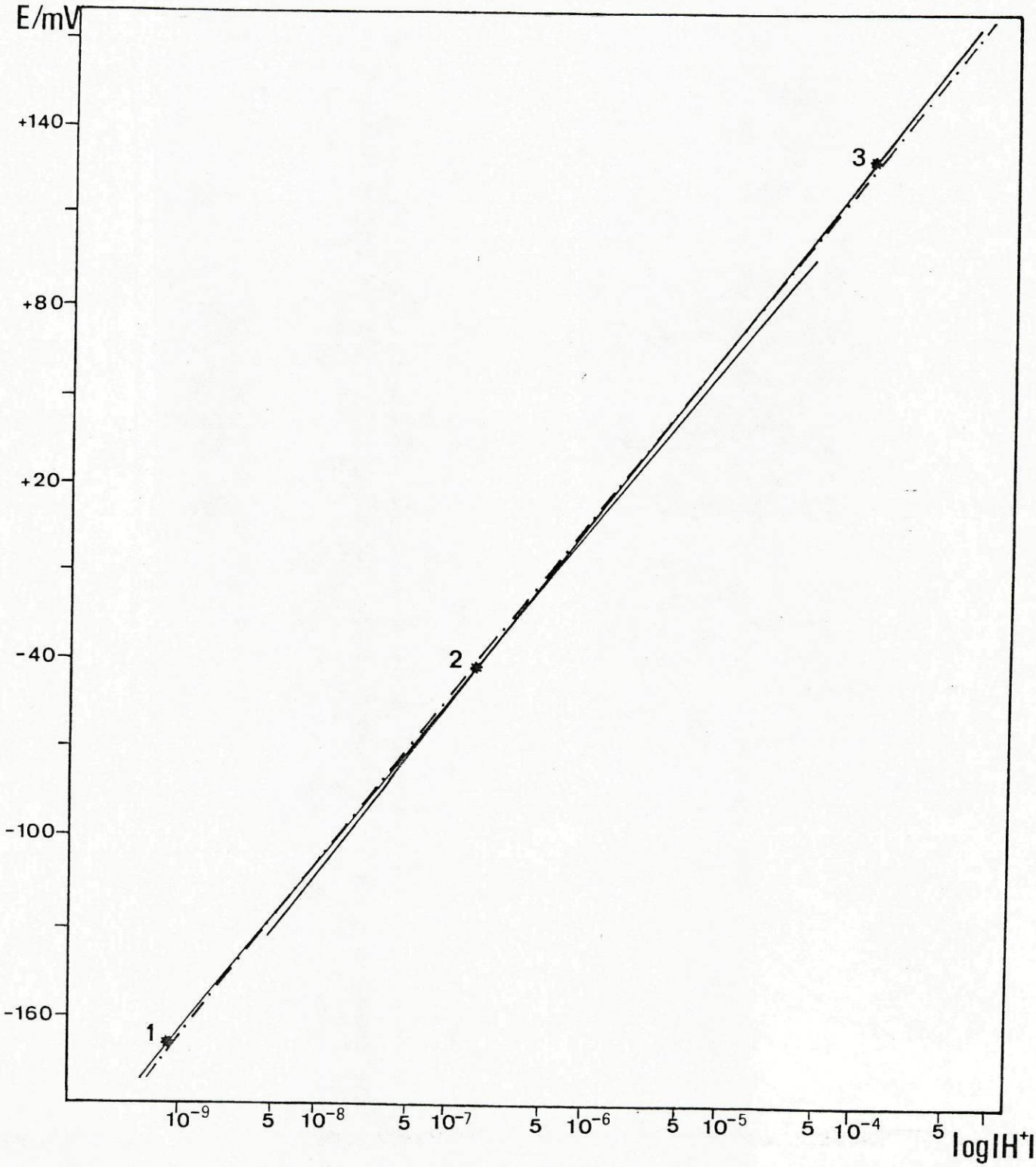


Figura 3.2.4: Calibração do eléctrodo Philips GAH 110 com soluções tampões com força iónica 0,1M.

Tabela 3.2.5

Calibração do eléctrodo Philips GAH 110 com soluções tampões de força iónica 0,1M[a,b]

Tampão	$c_H/\underline{M}$	$s/mV.década^{-1}$	$E_H^{0'}/mV$	R
2	$1,644 \cdot 10^{-7}$			
3	$1,309 \cdot 10^{-4}$	59,6	361,6	------
1	$9,056 \cdot 10^{-10}$			
2	$1,644 \cdot 10^{-7}$			
3	$1,309 \cdot 10^{-4}$	58,4	355,8	0,99990
1	$9,056 \cdot 10^{-10}$			
2	$1,644 \cdot 10^{-7}$	56,7	341,9	------

a - Ver composição das soluções na tabela 3.2.4

b - Ver nota (a) da tabela 3.2.1

Comparando a calibração com ácido acético/anião acetato (s=63,5 mV/década e $E_H^{0'}$=369,3 mV, zona B, símbolos ● na figura 3.2.3 e na tabela 3.2.3) com a que se obtém com os tampões 2 e 3 (acima referidos) a concordância não é tão boa como no caso da calibração com ácido forte, o que está relacionado com os problemas, referidos em 3.2.1.2, relativos à exactidão da constante de protólise do ácido intermédio e à descontinuidade dos troços de calibração. De facto, na figura 3.2.3 o tampão 3 pertence ao troço de calibração com ácido nítrico (zona A) mas difere cerca de 2 mV do troço de calibração com ácido acético/anião acetato (zona B, símbolos ●).

Por outro lado a análise dos resultados obtidos para as constantes de equilíbrio, determinadas com base no processo de calibração em discussão, permitiu também concluir que este processo é aceitável. Com efeito, no caso de espécies já estudadas previamente, concretamente imidazola, ácido bórico e anião diidrogenofosfato, os valores das constantes de protólise determinadas neste estudo, com as calibrações realizadas pelo processo descrito, são concordantes com outros valores publicados (ver tabela 2.2.11, para imimdazola e apêndice 2 para ácido bórico e anião diidrogenofosfato).

De notar, ainda, que este processo de calibração é bastante rápido e cómodo, o que constitui uma grande vantagem relativamente aos processos envolvendo titulações.

BIBLIOGRAFIA

1 - Anderegg, Helv. Chim. Acta, 50, 2333(1967).

2 - Rossotti, Talanta, 21, 809(1974).

3 - Dunsmore e Midgley, Anal. Chim. Acta, 61, 115(1972).

4 - Molina, Melios, Tognolli, Luchiari e Jafelicci,Jr., J. Electroanal. Chem., 105, 237(1979).

5 - Hedwing e Powell, Anal. Chem., 43, 1206(1971).

6 - Sillén e Martell, Ed., "Stability constants of metal-ion complexes, Special Publication nº 17". The Chemical Society, Londres, 1964.

7 - Hamer e Acree, J. Res. Nat. Bur. Stand., 32, 215(1944).

8 - Manov, DeLollis, Lindvall e Acree, J. Res. Nat. Bur. Stand., 36, 543(1946).

3.3 - ELÉCTRODOS SELECTIVOS PARA CATIÕES METÁLICOS

Nesta secção descrevem-se e discutem-se os resultados obtidos no estudo de alguns aspectos do funcionamento global dos eléctrodos selectivos de catiões metálicos utilizados na determinação de constantes de formação de complexos, que foram eléctrodos de membrana cristalina selectivos para catiões prata(I), cobre(II) e cádmio(II). Tratam-se aspectos ligados ao comportamento dos eléctrodos nas condições em que foram utilizados, nomeadamente na presença dos ligandos usados (imidazola e 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas), em particular a avaliação de eventual interferência dos ligandos na resposta dos eléctrodos.

3.3.1 - Estado físico das membranas dos eléctrodos após permanência em soluções com complexantes

A utilização continuada de um mesmo eléctrodo, em soluções com complexos do catião metálico respectivo e ligando em excesso, não originou alterações visíveis no aspecto físico da membrana da maioria dos eléctrodos utilizados (descritos na tabela 4.1.1). Verificaram-se, contudo, as seguintes excepções:

Eléctrodo Philips, modelo IS 550 Cu. Verificou-se, durante o estudo dos sistemas catião cobre(II)-Im e catião cobre(II)-CIm, que a membrana deste eléctrodo se deteriorava rapidamente. Ao fim de duas ou três experiências a superfície da membrana começava a apresentar fendas e tornava-se quebradiça. Foram usadas sucessivamente três membranas que apresentaram comportamento idêntico, o que levou a suspender a utilização do referido eléctrodo.

Eléctrodo de fio de prata recoberto de cloreto de prata(I). Embora não se trate de um eléctrodo selectivo para catião prata(I), mas antes de um eléctrodo clássico de segunda espécie, usaram-se unidades deste tipo com fins comparativos (relativamente a eléctrodos selectivos com membranas de sulfureto de prata(I)). Verificou-se que, com a utilização, a superfície do eléctrodo tornava-se quebradiça e a camada de cloreto de prata fragmentava-se e caía, originando irregularidades à superfície do eléctrodo e obrigando a uma frequente substituição dele por nova unidade (alternativamente, a unidade deteriorada era recuperada por decapagem, seguida de deposição electrolítica de cloreto de prata(I)).

3.3.2 - Características dinâmicas da resposta

Sob este aspecto observaram-se diferenças significativas no comportamento dos eléctrodos com membranas de diferente composição.

Eléctrodos selectivos para catião prata(I)

Em soluções que contêm complexos de catião prata(I) com imidazola e ligandos seus derivados, o tempo de resposta foi bastante pequeno, normalmente inferior a 5 minutos, mesmo para as mais baixas concentrações de catião prata(I) (próximas de 10^{-6}M). Após estabilização, o potencial dos eléctrodos manteve-se constante (a menos de ±0,1 mV) durante algumas horas (não foi avaliado o comportamento além de 3 horas). Além disso, o potencial dos eléctrodos era independente da velocidade de agitação e era o mesmo com e sem agitação, quer enquanto deslizante quer quando estabilizava.

Eléctrodos selectivos para os catiões cobre(II) e cádmio(II)

Em soluções que contêm complexos de catião cobre(II) com imidazola ou derivados, o tempo de resposta dos eléctrodos selectivos para catião cobre(II) utilizados foi bastante grande. Verificou-se que, após os eléctrodos terem sido mergulhados em soluções com pCu>5, o tempo necessário para se atingir potenciais estáveis excedia, frequentemente, 1 hora. Após uma primeira estabilização, na estabilização após cada adição de titulante o tempo de resposta foi da ordem dos 20-30 minutos. Na literatura surgem menções a tempos de resposta elevados, em soluções tamponadas com baixas concentrações livres de catião cobre(II)[1,2,3] (e, também, de catião cádmio (II)[4]).

Quanto à estabilidade de resposta, e contrariamente ao que sucedeu com os eléctrodos selectivos para catião prata(I), em soluções com ligando em excesso (pCu>4) os eléctrodos selectivos para o catião cobre(II) não estabilizaram em soluções agitadas, quer se tratasse de agitação magnética quer de agitação por corrente de azoto, apresentando oscilações de potencial cuja amplitude variava com a velocidade de agitação. Para pequenas velocidades de agitação registaram-se amplitudes da ordem de 1-5 mV. Eliminada a agitação, as oscilações de potencial desapareciam: o potencial começava a subir lentamente durante cerca de 5 a 10 minutos, até atingir um valor máximo; o potencial mantinha esse valor durante aproximadamente 5 minu

tos; em seguida descia lentamente ao longo do tempo. A figura 3.3.1 diz respeito a uma situação típica deste tipo: concretamente, mostra o comportamento de um eléctrodo Orion 94-29A, em soluções utilizadas no estudo do sistema catião cobre(I)-CEIm (ver tabela 2.6.3), em condições experimentais bastante desfaroáveis devido ao grande excesso de ligando (C_{LH}/C_M=44).

A diferença entre o valor médio do potencial com agitação e o valor do potencial após estabilização sem agitação, dependia do valor de pCu e crescia ligeiramente com este, tendo atingido, em alguns casos, valores da ordem dos 10-20 mV (a figura 3.3.2 ilustra uma situação deste tipo).

A dependência do potencial do eléctrodo selectivo para catião cobre(II) relativamente à velocidade de agitação da solução foi verificada, por outros autores, também na presença de complexantes, nomeadamente EDTA[5] e NTA[3,5]. Neste trabalho, em estudos preliminares efectuados em soluções com complexos de EDTA e quelante em excesso, observou-se também um efeito deste tipo com eléctrodos Orion 94-29A; neste caso, o potencial sem agitação era inferior ao potencial com agitação.

Midgley[3] refere que, no caso de unidades muito usadas, a resposta dos eléctrodos Orion 94-28A depende da velocidade de agitação da solução. Contudo, neste estudo, verificou-se que o efeito era comum a todas as unidades utilizadas (Orion 94-29A ou com suporte de resina condutora[6]), independentemente da idade respectiva.

Como se trata de eléctrodos com declive de cerca de 29,6 mV, a uma variação de potencial de cerca de uma dezena de milivolts corresponde uma variação na concentração de catião metálico próxima de meia década. Logo, sendo diferentes as respostas dos eléctrodos com e sem agitação, pelo menos uma das situações é necessariamente errónea e introduz nos resultados um erro sistemático muito significativo. No caso do sistema catião cobre(II)-Im a análise matemática dos resultados obtidos com agitação (valor médio) e sem agitação revelou que estes últimos eram os mais correctos: isto é, os valores das constantes de formação determinadas sem agitação são concordantes com os obtidos em condições experimentais mais favoráveis ou seja, em soluções com maiores concentrações de catião cobre(II) livre, e com outros resultados de literatura (comparem-se os resultados da tabela 3.3.1 com os resultados finais obtidos para este sistema, tabela 2.5.2, e com resultados da literatura, tabela 2.5.6). Por esta razão, em todos os sistemas estudados, as leituras de potencial foram feitas sem agitação e após o eléctrodo apresentar um potencial constante, a menos de ±0,1 mV, durante, no mínimo, 5 minutos.

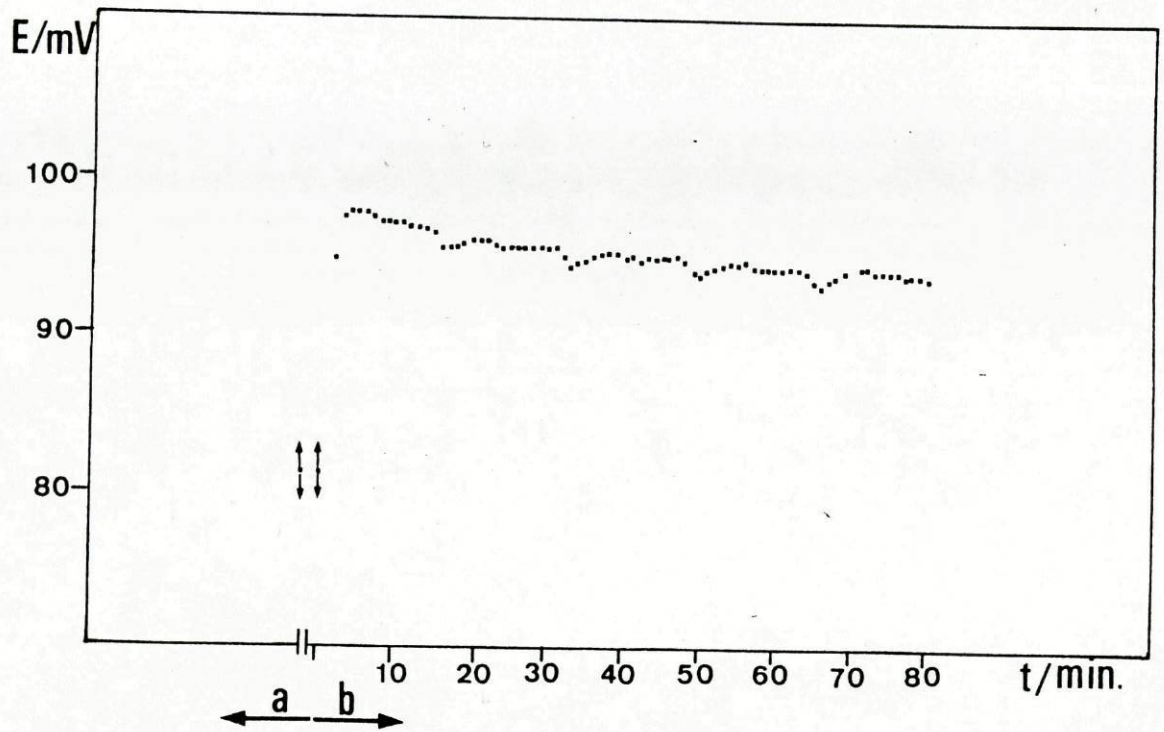


Figura 3.3.1: Influência da agitação na resposta do eléctrodo Orion 94--29A: a - leituras após 180 minutos com agitação; b - leituras sem agitação (para a composição da solução ver o texto).

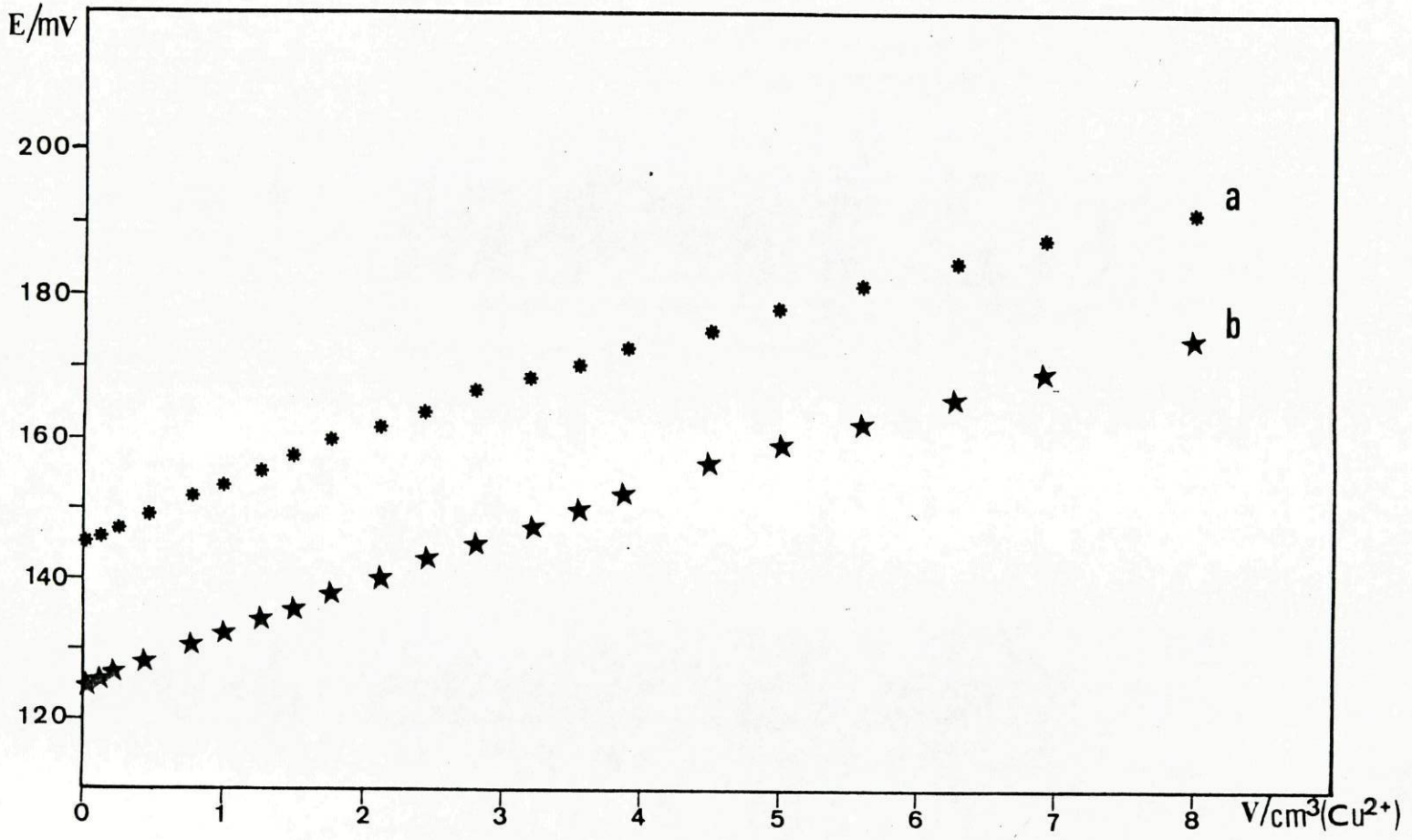


Figura 3.3.2: Respostas típicas apresentadas pelos eléctrodos Orion 94-29A em soluções com complexante em excesso: a - leituras sem agitação; b - leituras com agitação (ver condições experimentais na tabela 3.3.1).

Tabela 3.3.1

Resultados típicos obtidos no sistema catião cobre(II)-Im, com e sem agitação da solução[a-d].

Leituras	$\beta_{1\ 1-1}(\sigma)$	$\beta_{1\ 1-2}(\sigma)$	$\beta_{1\ 2-2}(\sigma)$	$\beta_{1\ 3-3}(\sigma)$	$\beta_{1\ 4-4}(\sigma)$	R	χ^2
Com agitação	-1,389(22)	-9,38(70)	-4,211(47)	-8,55(18)	-11,542(94)	0,0026	3,41
Sem agitação	-2,119(22)	-9,199(94)	-5,016(49)	-9,31(15)	-12,477(96)	0,0023	12,81

a - Logaritmo das constantes (desvios padrões entre parêntisis)

b - $\beta_{p\ q\ r} = \dfrac{|CuL_qH_{2q+r}|}{|Cu|^p|LH_2|^q|H|^r}$

c - Medições de pCu+pH, a 40°C e I=0,1M(KNO_3)

CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS		CONCENTRAÇÕES LIVRES	Nº DE PONTOS
Titulado	$C_M = (5,0-3,6)\cdot10^{-3}$M $C_{LH} = (1,5-1,1)\cdot10^{-2}$M $C_{LH_0}/C_{M_0} = 3,0$	pH=6,59-6,00 pCu=4,84-3,41 (sem agitação) =5,50-3,96 (com agitação)	21
Titulante	$C_M = 1,0\cdot10^{-2}$M		

d - Parâmetros fixados: LH_2^+ $pK_{a_1} = 6,722$; $pK_{a_2} = 12,161$; $K_{ag} = 4,213\cdot10^{-14}$

O comportamento dos eléctrodos selectivos para catião cádmio(II) era semelhante ao dos eléctrodos selectivos para catião cobre(II), embora os tempos de resposta tenham sido ligeiramente menores, muito provavelmente devido aos níveis de concentração mais elevados a que foram feitas as determinações (pCd<4,5).

Em soluções com complexante em excesso (imidazola ou derivados) observou-se, para os eléctrodos selectivos para catião cádmio(II), uma dependência entre a resposta do eléctrodo e a velocidade de agitação da solução semelhante à referida para os eléctrodos selectivos para catião cobre (II); neste caso, porém, o potencial em soluções estáticas era inferior ao potencial em soluções agitadas.

3.3.3 - Comportamento dos eléctrodos a diferentes temperaturas

Como se referiu anteriormente (mais precisamente nos capítulos 2.5,em 2.5.2, e nos seguintes),nos estudos de equílibrio químico efectuados a diferentes temperaturas (10, 25 e 40°C) nem sempre se obtiveram resultados com a mesma precisão. Este facto impôs que se fizesse um estudo do comportamento, a diferentes temperaturas, dos eléctrodos utilizados (eléctrodos selectivos para catiões prata(I), cobre(II) e cádmio(II)),cujos resultados se passam a apresentar.

Eléctrodos selectivos para catião prata(I)

Não houve, em termos de qualidade de resposta (tempos de resposta, estabilidade e precisão de resultados) diferenças significativas entre os resultados a 10, 25 e 40°C.

Eléctrodos selectivos para catiões cobre(II) e cádmio(II)

Como já se referiu, nas determinações de constantes de formação de complexos de catião cobre(II), efectuadas a 10 e 40°C, verificou-se que a reprodutibilidade da resposta dos eléctrodos selectivos ao referido catião (Orion 94-29A e com suporte de resina condutora[6]) era inferior à obtida nas determinações a 25°C.

Desconhecendo-se as razões deste comportamento, para tentar esclarecê-lo,mediu-se a resposta de vários eléctrodos selectivos para catião cobre(II) ao longo de um dia, a diferentes temperaturas, em soluções não tamponadas e relativamente concentradas deste catião (pCu<4). Para tal efectuaram-se calibrações sucessivas, num mesmo dia, com cada uma das unidades, a cada uma das seguintes temperaturas: 10, 20, 30, 45 e 60°C.

Para fins comparativos, efectuou-se um estudo análogo para os eléctrodos selectivos para catião cádmio(II).

Antes de iniciar as medições e entre duas calibrações sucessivas o tratamento dos eléctrodos foi rigorosamente o mesmo em todos os ensaios, a qualquer das temperaturas estudadas. Para além do tratamento habitual (descrito em 4.1.4),entre cada série de medições os eléctrodos foram mergulhados durante 5 minutos em solução de EDTA 10^{-3}M e, seguidamente, lavados demoradamente com água desionizada.

Os resultados obtidos neste estudo (ver exemplos típicos na tabela 3.3.2) evidenciam a ocorrência de comportamento semelhante ao manifestado pelos eléctrodos selectivos para catião cobre(II) em soluções com complexantes, referido anteriormente.

Com efeito, a tabela 3.3.2 mostra que, para qualquer dos eléctrodos estudados, a dispersão dos valores de $E^{0'}$ obtidos em calibrações sucessivas a uma dada temperatura depende do valor desta. No caso do catião cobre(II), a reprodutibilidade a 30°C é razoável (±0,3 mV) mas decresce significativamente quando a temperatura se afasta deste valor, tanto no sentido crescente como no decrescente. No caso do catião cádmio(II), obtiveram-se resultados semelhantes aos referidos para catião cobre(II): a reprodutibilidade é muito boa a 20°C (obteve-se o valor ±0,1 mV para o respectivo desvio padrão, que é o limite superior do erro do aparelho medidor de potencial) e razoável a 30°C (±0,4 mV); mas a temperaturas superiores e inferiores às referidas a reprodutibilidade é muito menor.

Algo de semelhante se verifica relativamente ao declive, s, das sucessivas rectas de calibração. No caso do catião cobre(II) a dispersão é mínima a 30°C (±0,2 mV/década) e cresce à medida que a temperatura se afasta deste intervalo. No caso do catião cádmio(II), a precisão dos valores do declive é boa a 20°C e a 30°C (±0,1 mV/década) e piora também quando a temperatura se afasta deste intervalo.

Quanto às amplitudes de variação dos valores do declive com a temperatura, o comportamento é também semelhante para os eléctrodos selectivos para os catiões cobre(II) e cádmio(II). Concretamente, as amplitudes globais de variação, no intervalo 10-60°C, são, em ambos os casos, da ordem de grandeza do valor teórico, 5,0 mV/década: cerca de 4,9 mV/década para o de catião cobre(II) e cerca de 5,6 mV/década para o de catião cádmio(II). Contudo, as variações de declive correspondentes a dois valores de temperatura consecutivos são irregulares, sendo mais próximas dos valores teóricos nos intervalos 20-30°C e 45-60°C, em ambos os eléctrodos estudados.

Por outro lado, a tabela 3.3.2 mostra que a amplitude de variação dos valores de $E^{0'}$ com a temperatura, no intervalo 10-60°C, é muito maior no caso dos eléctrodos selectivos para catião cobre(II), cerca de 32 mV, do que no caso dos eléctrodos selectivos para catião cádmio(II), cerca de 16 mV (metade, portanto, do anterior). Tais diferenças devem-se à posição do ponto (ou melhor, da zona) de isopotencial da célula electroquímica, que se verificou ser muito diferente para os dois tipos de eléctrodos (pCd≈3, E≈-150 mV; pCu≈8, E≈50 mV) e muito mais próxima do ponto de coordenadas $(0, E^{0'})$ no caso do eléctrodo selectivo para catião cádmio(II) (ver figura 3.3.3).

Tabela 3.3.2

Resultados típicos obtidos em calibrações repetidas ao longo de um dia com um mesmo eléctrodo*

Calibração	t = 10°C			t = 20°C			t = 30°C			t = 45°C			t = 60°C		
	$E^{0'}$	s	R	$E^{0'}$	s	R	$E^{0'}$	s	R	$E^{0'}$	s	R	$E^{0'}$	s	R
							Eléctrodo Orion 94-29A Cu(II)								
1	283,9	28,9	0,99997	295,0	30,2	0,99997	301,1	30,5	0,99997	312,8	33,5	0,99992	320,1	35,3	0,99996
2	286,1	29,5	0,99994	294,8	30,2	0,99893	301,6	30,8	0,99999	310,8	32,8	0,99988	314,3	33,0	0,99882
3	287,2	29,7	0,99999	292,7	29,5	0,99982	301,5	30,8	0,99998	309,4	32,3	0,99994	319,0	34,5	0,99988
Valores médios	285,7±1,7	29,4±0,4		294,2±1,2	30,0±0,4		301,4±0,3	30,7±0,2		311,0±1,7	32,9±0,6		317,8±3,1	34,3±1,2	
							Eléctrodo Orion 94-48A Cd(II)								
1	-80,3	28,1	0,99991	-77,7	28,7	0,99967	-75,9	29,9	0,99992	-67,7	32,0	0,99976	-59,1	35,1	0,99953
2	-80,2	27,8	0,99998	-77,8	28,7	0,99996	-75,6	29,4	0,99979	-66,6	32,5	0,99996	-68,2	32,3	0,99946
3	-78,1	28,4	0,99993	-77,7	28,5	0,99998	-75,2	29,4	0,99996	-69,1	31,9	0,99980	-63,7	33,8	0,99990
Valores médios	-79,5±1,2	28,1±0,3		-77,7±0,1	28,6±0,1		-75,6±0,4	29,4±0,1		-67,8±1,2	32,1±0,3		-63,7±4,6	33,7±1,4	
Declive teórico		28,1			29,1			30,1			31,6			33,1	

* Meio: I = 0,1M(KNO_3). $E^{0'}$(mV), potencial formal referido ao E.S.C.; s(mV/década), declive; R, coeficiente de correlação do ajuste.

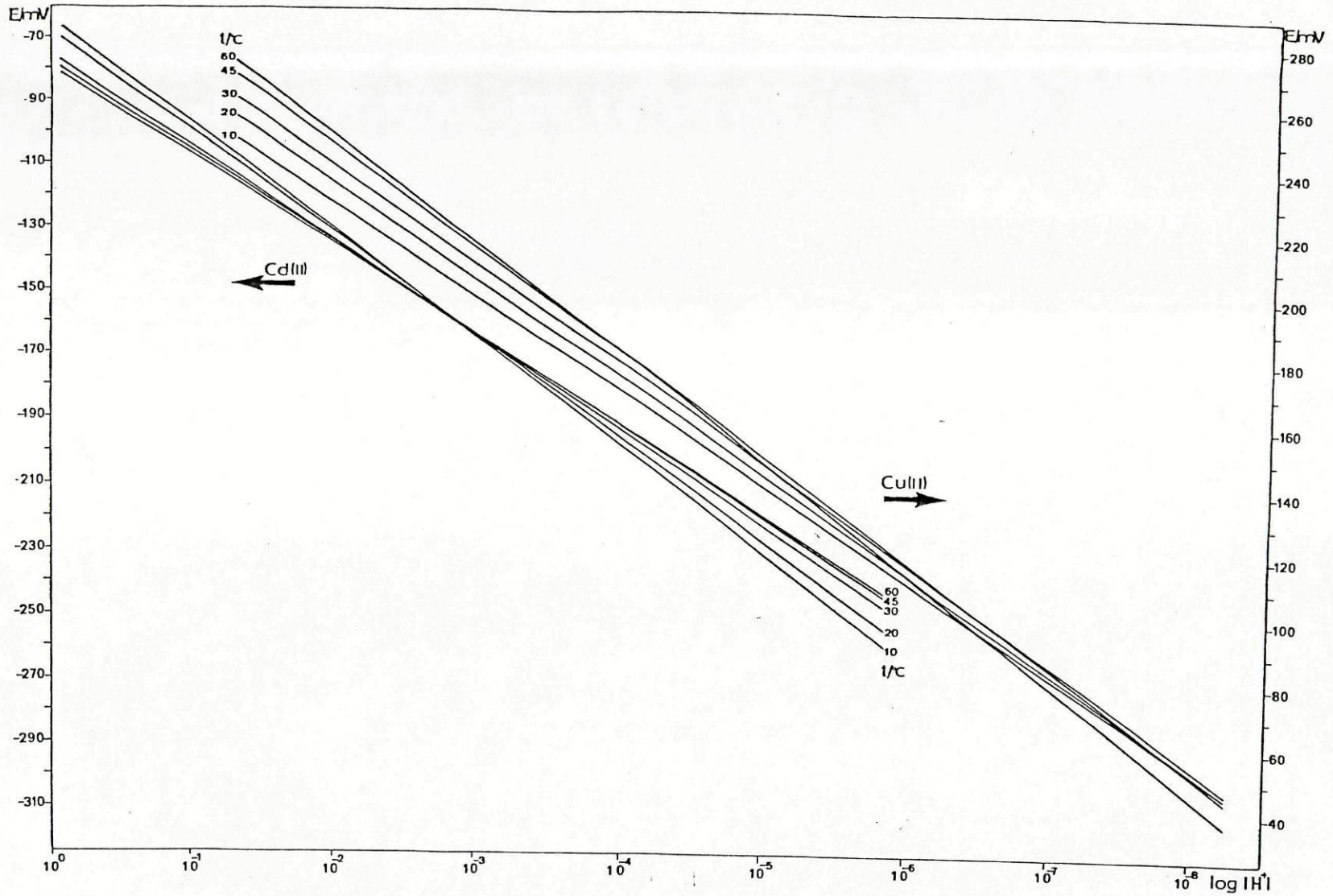


Figura 3.3.3: Zona de isopotencial das células electroquímicas constituídas por eléctrodos Orion 94-48A [Cd(II)] e Orion 94-29A [Cu(II)] com eléctrodo de referência Orion 90-02-00.

3.3.4 - Avaliação da qualidade dos resultados

Para todos os eléctrodos utilizados (tabela 4.1.1) a calibração foi efectuada pelo processo descrito em 4.1.4, mesmo quando a concentração livre da espécie a medir era inferior a 10^{-4}M (limite inferior do intervalo de calibração usado).

Um critério análogo tem sido seguido na maioria dos casos em que eléctrodos selectivos foram utilizados para determinação de constantes de estabilidade[2,7-23] e pressupõe o comportamento reversível do eléctrodo indicador, mesmo na presença de excesso de complexante. Este tipo de procedimento apoia-se em dados da literatura sobre a continuidade dos troços de calibração obtidos para estes eléctrodos selectivos em soluções puras (catiões: prata(I)[24], cobre(II)[6] e cádmio(II)[25,26]), e em soluções de tampões metálicos (catiões: prata(I)[27], cobre(II)[1,21,28-30] e cádmio[25,31-33]).

No entanto, quando em estudos de equilíbrio químico se pretende determinar constantes de formação por potenciometria directa, não existe, à partida, a certeza de que o comportamento do eléctrodo indicador seja o mesmo na calibração, realizada na ausência de complexantes ou com tampões metálicos à base de outro complexante para o qual os valores das constantes de formação dos complexos sejam conhecidas, e nas soluções problema. Na realidade, o comportamento dos eléctrodos selectivos de iões pode ser afectado pela presença do complexante e o efeito nefasto que este pode eventualmente provocar na resposta do eléctrodo depende das suas características, nomeadamente da natureza dos átomos coordenadores, e da respectiva concentração em solução (ver 3.1.3).

Consequentemente, é necessário avaliar a exactidão dos valores de pM medidos nas soluções problema, independentemente do processo de calibração utilizado. Por essa razão, ao longo de todo o trabalho, procurou-se testar sistematicamente e em diferentes condições experimentais, se os eléctrodos respondiam reversivelmente ao catião metálico em questão. Para tal procedeu-se do modo a seguir descrito, que inclui procedimentos que permitem uma verificação *a posteriori*, após tratamento dos resultados experimentais por computação:

I - Em cada ensaio usaram-se, na medição de pM, normalmente dois ou mais eléctrodos indicadores, não necessariamente do mesmo tipo (além disso, para cada solução, fizeram-se pelo menos dois ensaios independentes).

A partir dos valores de pM determinados em cada ensaio, com dife

Tabela 3.3.3

Reprodutibilidade da resposta de diferentes E.S.I.(s), na presença de complexantes (valores típicos)[a]

Sistema	pH	C_{Ag}	pAg(Orion)[b]	pAg(Philips)[b]	pAg(resina condutora)[b]	pAg(AgCl/Ag)
Ag(I)-CIm	5,889	2,301	2,293	-----	2,306	-----
"	5,503	2,000	-----	2,559	2,542	-----
"	6,711	2,000	-----	4,109	-----	4,149
Ag(I)-CEIm	8,966	2,000	-----	4,237	4,248	-----
Ag(I)-CIm	6,925	2,000	-----	4,768	-----	4,797
"	8,943	2,000	4,805	-----	4,804	-----
"	7,696	2,000	6,242	6,256	-----	-----
	pH	C_{Cu}	pCu(Orion-A)[b]	pCu(Orion-B)[b]	pCu(Orion-C)[b]	
Cu(II)-CIm	5,676	2,510	3,789	3,812	3,847	
"	6,440	2,001	-----	3,968	4,022	
"	6,290	2,001	-----	5,157	5,289	
"	6,908	2,302	5,760	5,691	-----	
Cu(II)CEIm	7,008	2,301	7,034	7,187	-----	
Cu(II)-CIm	7,221	2,302	7,777	7,710	-----	
"	7,251	2,302	-----	7,899	7,854	
"	6,236	2,510	8,129	8,162	8,281	
	pH	C_{Cd}	pCd(Orion-A)[b]	pCd(Orion-B)[b]		
Cd(II)Im	7,749	1,612	2,103	2,109		
"	6,880	2,227	2,536	2,506		
"	7,005	2,306	3,117	3,117		
Cd(II)-CIm	7,402	2,005	3,254	3,288		
"	7,588	2,005	3,575	3,569		
Cd(II)-Im	7,314	1,989	3,726	3,737		
"	7,214	2,144	4,014	4,032		
"	7,215	1,989	4,244	4,221		

a - Os resultados de cada linha dizem respeito a uma única experiência

b - Ver detalhes sobre os eléctrodos na tabela 4.1.1.

rentes eléctrodos, e em ensaios diferentes com um mesmo eléctrodo, tiraram-se conclusões sobre a reprodutibilidade da resposta de cada unidade e sobre a precisão com que foi possível medir o pM em cada caso particular.

II - Em cada sistema em estudo foram efectuadas séries de medições para diferentes quocientes C_{LH}/C_M e pH variável. Deste modo foi possível determinar uma mesma constante de formação em soluções de composições algo diferentes. A obtenção de valores concordantes para uma dada constante de formação em todos os casos exige que o eléctrodo utilizado responda exclusivamente ao catião metálico livre (ou, pelo menos, que a resposta do eléctrodo não dependa da concentração de ligando na solução).

III - Na generalidade dos sistemas estudados compararam-se os resultados obtidos com base nos valores de pH, de pH e de pM e pH; a existência de concordância dos resultados suportará também a validade dos métodos utilizados na medição de pM e de pH. De referir, no entanto, que a existência de uma ligeira disparidade entre os valores das constantes de formação determinados com base em valores de pM e com base em valores de pH, só por si, não permite tirar uma conclusão oposta à anterior; na realidade essa disparidade pode também ser devida a uma insuficiente caracterização do sistema (ver 3.4, adiante) ou, ainda, a erros experimentais ou de ajuste.

IV - Nos sistemas para os quais existem resultados da literatura (neste estudo, para o ligando imidazola), uma boa concordância entre os resultados obtidos e os resultados da literatura poderá também reforçar a ideia de que o processo de medida estará isento de erros sistemáticos.

Reprodutibilidade de resposta (em valores de pM) na presença de complexantes

Eléctrodos selectivos a catião prata(I). Mesmo na presença de excesso de ligando e, consequentemente, a baixas concentrações de catião prata(I) livre, a diferença entre as respostas de dois eléctrodos mergulhados numa mesma solução, mesmo que de diferentes tipos, raramente excedeu duas centésimas de unidade de pAg (tabela 3.3.3). Quanto à diferença entre as respostas de um dado eléctrodo em soluções com igual composição (ensaios repetidos), a situação foi idêntica.

Eléctrodos selectivos para catião cobre(II). Na medição de pCu usaram-se, fundamentalmente, três eléctrodos Orion 94-29A com idades diferentes. Embora na ausência de complexantes os três eléctrodos apresentassem uma resposta a catião cobre(II) próxima da nernstiana, em soluções com excesso de complexantes e pCu>4 o valor de pCu determinado com as diferentes unidades, postas em idênticas condições experimentais (tabela 3.3.3), tem associado um desvio padrão bastante grande, variável com as condições experimentais e normalmente compreendido entre 0,5 e 1,5 décimas de unidade; em termos de valores de potencial, os referidos desvios padrões correspondem a cerca de 1 a 2 mV. Estes resultados coincidem com os obtidos por outros autores para eléctrodos do mesmo tipo (Orion 94-29A) em condições experimentais comparáveis[2,30]. Com efeito, no estudo do sistema catião cobre(II)-DTPA, Baumann[2] encontrou uma dispersão da mesma ordem de grandeza para valores de pCu, próximos de 7, medidos numa mesma solução com dois eléctrodos do mesmo tipo. Por seu turno, Midgley[30] verificou que o desvio padrão dos valores de potencial de um eléctrodo indicador do tipo acima referido, medidos, duas vezes sucessivas, numa mesma solução, crescia com pCu e era de cerca de 2 mV para pCu igual a 7 (tampão metálico de NTA).

De referir que, a partir de certa altura, uma das três unidades Orion em utilização, que se passa a designar por eléctrodo C, e que até então apresentara com comportamento semelhante aos das restantes unidades (designadas por A e B), passou a apresentar sistematicamente, na presença de excesso de ligando, uma resposta discordante da dos eléctrodos A e B:os valores de pCu determinados com o eléctrodo C chegavam a ser cerca de uma unidade superiores aos obtidos com os restantes eléctrodos. Apesar disso, na calibração, o eléctrodo C continuou a responder linearmente a catião cobre(II) com um declive, s, próximo do teórico: contudo verificou-se que o valor de potencial formal, $E^{0'}$ baixara 10 a 20 mV relativamente ao valor inicial (eléctrodo novo) e ao valor médio apresentado pelos eléctrodos A e B.

A análise computacional dos resultados obtidos com cada um dos eléctrodos revelou que os valores de pCu medidos com o eléctrodo C eram erróneos relativamente aos medidos com as unidades A e B: os valores dos parâmetros estatísticos de ajuste associados às constantes de formação eram maiores no caso do eléctrodo C e os valores das constantes de formação discordantes dos obtidos noutros ensaios efectuados em soluções mais favoráveis, ou seja, para concentrações livres de catião metálico mais elevadas, medidas com qualquer dos três eléctrodos em utilização.

O eléctrodo C estava em utilização há mais de um ano, o que poderá justificar a perda de características. Contudo, uma unidade bastante mais antiga (eléctrodo B) e igualmente em utilização, nunca apresentou alterações de comportamento relativamente ao eléctrodo A adquirido em último lugar e menos usado. Admite-se que se tivesse tratado de um efeito de interferências (provavelmente do complexante), efeito esse que pode depender da idade do eléctrodo[30,34].

Eléctrodos selectivos para catião cádmio(II). Em soluções com complexos de cádmio(II) com imidazola e derivados, mesmo na presença de excesso de ligando, os três eléctrodos Orion utilizados apresentaram respostas concordantes (tabela 3.3.3) com os valores de desvios padrões inferiores a 0,03 unidades de pCd.

De notar que, devido à baixa estabilidade dos complexos de catião cádmio(II) com imidazola e com 1-(2-carbomoiletil)-2-alquilimidazolas, a concentração livre de catião cádmio(II) medida foi sempre superior a $3 \cdot 10^{-5}$ M (pCd<4,5). Nada se pode concluir, portanto, sobre a precisão que se poderá obter a concentrações muito baixas do catião metálico, em particular, sobre se o eléctrodo é superior ao de catião cobre(II) ou se apresenta a mesma dispersão de resposta que este.

3.3.5 - Conclusões

Nas condições experimentais em que foram utilizados, os eléctrodos selectivos a catião prata(I) (ver tipos na tabela 4.1.1) apresentaram estabilidade e reprodutibilidade satisfatórias na presença de qualquer dos ligandos estudados.

Em condições experimentais semelhantes às que foram utilizadas no estudo dos complexos de catião prata(I), o comportamento dos eléctrodos selectivos a catião cobre(II) Orion 94-29A foi também satisfatório, mas apenas a 25°C (com eléctrodos Philips surgiram problemas e foi abandonada a sua utilização, ver 3.3.1). Contudo, nas determinações efectuadas a 10 e a 40°C a reprodutibilidade dos eléctrodos Orion foi francamente inferior à verificada a 25°C e a resposta tornou-se mais lenta; este tipo de problemas verificou-se ocorrer também, em soluções não tamponadas de catião cobre(II), às mesmas temperaturas.

À medida que as condições experimentais se tornavam mais desfavoráveis (maior excesso de ligando em solução) o comportamento dos eléctrodos tornava-se mais irregular, mesmo a 25°C: menor reprodutibilidade na resposta do eléctrodo, passando esta última a depender da velocidade de agitação da solução (as leituras foram feitas sem agitação). Em consequência dos fenómenos referidos, verificou-se uma redução na precisão das determinações efectuadas a baixos níveis de concentração de catião cobre(II) livre, relativamente à verificada para os mesmos sistemas, em condições experimentais mais favoráveis, e no caso dos catiões prata(I) e cádmio(II).

Os eléctrodos selectivos a catião cádmio(II) Orion 94-48A apenas foram utilizados a níveis de concentrações de catião cádmio(II) livres superiores a $3{,}2 \cdot 10^{-5}$ M (pCd<4,5) e, nestas condições, o seu comportamento, a 25°C, foi satisfatório. Nos ensaios efectuados aos valores mais baixos de pCd (pCd≈4) verificou-se, tal como no caso dos eléctrodos selectivos a catião cobre(II), uma certa dependência entre a resposta do eléctrodo e a velocidade de agitação da solução. Estes eléctrodos não foram utilizados em estudos de equilíbrio químico a 10°C e a 40°C. De referir, no entanto, que em calibrações efectuadas a 10°C e a 40°C apresentaram um comportamento semelhante ao dos eléctrodos selectivos a catião cobre(II) Orion 94-29A.

BIBLIOGRAFIA

1 - Taddia, Microchem. J., 23, 537(1978).

2 - Baumann, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1827(1974).

3 - Midgley, Anal. Chim. Acta, 87, 7(1976).

4 - Granberg e Sjöberg, Acta Chem. Scand., A, 35, 193(1981).

5 - Jyo, Hashizume e Ishibashi, Anal. Chem., 49, 1868(1977).

6 - Lima e Machado, Rev. Port. Quim., aceite, (1982).

7 - Machtinger, Sloim-Bombard e Tremillon, Anal. Chim. Acta, 107, 349(1979).

8 - Redinha e Leitão, Rev. Port. Quim., 16, 14(1974).

9 - Granberg e Sjöberg, Acta Chem. Scand., A, 33, 531(1979).

10 - Tombeux, Goeminne e Eeckhaut, J.Inorg. Nucl. Chem., 39, 1655(1977).

11 - Ohtaki e Ito, J. Coord. Chem., 3, 131(1973).

12 - Redinha e Costa, Comunicação 11A 2.3, 3º Encontro Nacional de Química, Coimbra, 1981.

13 - Yamashita, Komatsu e Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 2073(1976).

14 - Néher-Neumann, Acta Chem. Scand., A, 33, 421(1979).

15 - Aguiar, Alegret e Casassas, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 733(1977).

16 - Jawaid, Talanta, 27, 95(1980).

17 - Jamashita, Komatsu e Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 30(1979).

18 - Jamashita, Komatsu e Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 1251(1979).

19 - Heijne e Van der Linden, Anal. Chim. Acta, 96, 13(1978).

20 - Arena, Cali, Rizzarelli e Sammartano, Thermochim. Acta, 17, 155(1976).

21 - Nakagawa, Wada e Hayakawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 424(1975).

22 - Brun e Schrøder, J. Electroanal. Chem., 66, 9(1975).

23 - Field, McCourt e McBryde, Can. J. Chem., 52, 3119(1974).

24 - Lima e Machado, Rev. Port. Quim., 21, 15(1979) e referências aí contidas.

25 - Kivalo, Virtanen. Wickstsöm, Wilson, Pungor, Tóth e Sundholm, Anal. Chim. Acta, 87, 387(1976).

26 - Hamer e Acree, J. Res. Nat. Bur. Stand., 32, 215(1944).

27 - Vesely, Jensen e Nicolaisen, Anal. Chim. Acta, 62, 1(19872).

28 - Nakagawa, Wada e Sako, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 1303(1980).

29 - Hansen, Lamm e Ruzicka, Anal. Chim. Acta, 59, 403(1972).

30 - Midgley, Anal. Chim. Acta, 87, 7(1976).

31 - Ruzicka e Hansen, Anal. Chim. Acta, 63, 115(1973).

32 - Heijne e Van der Linden, Talanta, 22, 923(1975).

33 - Van der Linden e Oostervink, Anal. Chim. Acta, 108, 169(1979).

34 - Midgley, Anal. Chim. Acta, 87, 19(1976).

3.4 - APRECIAÇÃO GLOBAL DO MÉTODO. CONCLUSÕES

A análise da literatura sobre a utilização de métodos potenciométricos na determinação de constantes de formação de complexos mostra que é ainda relativamente reduzido o número de trabalhos em que se usou o mesmo método que nos presentes estudos, isto é, em que foram efectuadas medições simultâneas de pH e pM. No que respeita aos catiões metálicos estudados neste trabalho, o método foi usado em algumas dezenas de trabalhos (por exemplo, pM=pAg[1-6], pCd[7-15] e pCu[7, 16-38]); em alguns casos foram usados eléctrodos de amálgama de cádmio[8,13-15], de fio de prata[1], e fio de prata recoberto com cloreto de prata[35], mas a maioria dos trabalhos envolveu eléctrodos selectivos de iões[2,4,6-12,16-38].

Com algumas excepções[3,6-10,12,17,18,23,25,29,30,32,33], nestes trabalhos não foi, porém, analisada ou discutida, em pormenor, a qualidade dos resultados obtidos quando comparada com a qualidade dos resultados obtidos só com a medição de uma variável, e a qualidade dos resultados obtidos a partir de dados de pM comparativamente com os obtidos com base exclusivamente em dados de pH. Também não têm sido discutidas, em detalhe, as vantagens (e, por vezes, as limitações) de medir duas variáveis, em vez de uma só.

Neste capítulo, apresentam-se as conclusões a que se chegou no que diz respeito aos aspectos referidos no parágrafo anterior e faz-se uma apreciação global do método utilizado (medição de pM com eléctrodos selectivos de iões e de pH com eléctrodos de vidro, e ajuste das constantes de formação pelo método dos mínimos quadrados não lineares) sob o ponto de vista da sua eficácia em estudos de equilíbrios químico.

Com este fim, tem interesse começar por comparar os resultados obtidos para as constantes de formação com base na medição de pM, com base na medição de pH e com base na medição das duas variáveis em conjunto, como complemento da avaliação do comportamento dos eléctrodos indicadores, discutido em 3.2 (pH) e em 3.3 (pM). Uma análise comparativa deste tipo envolve vários aspectos distintos, embora interligados entre si, tais como: execução e qualidade do ajuste computacional dos resultados, nomeadamente valores dos parâmetros estatísticos (factor R e χ^2) e tempo de computação gasto pelo programa de cálculo; número e natureza das constantes de formação ajustadas e dispersão dos valores obtidos para cada constante.

Interessa, também, analisar aspectos relacionados com a execução da parte experimental, tais como o tempo gasto em cada experiência, a extensão dos intervalos de valores de pH e de pM usados nas determinações e os valores de temperatura utilizados nos estudos de equilíbrio químico.

3.4.1 - Execução e qualidade do ajuste computacional dos resultados

Como se referirá com mais detalhe no capítulo 4.2, para cada ajuste computacional dos dados experimentais, o programa MINIQUAD fornece, entre outros parâmetros estatísticos, o valor do factor de concordância R, que é uma medida da concordância entre os valores experimentais e os calculados[39] e o χ^2 estatístico, que é uma medida da aproximação dos resíduos (diferenças entre os valores experimentais e calculados das concentrações analíticas dos reagentes) da distribuição normal[40,41]. Os valores destes parâmetros fornecem alguma informação sobre a qualidade dos resultados obtidos em cada série de medições (os resultados serão, em princípio, aceitáveis se o factor R for inferior ao $\mathcal{R}_{lim}$ e se χ^2 for inferior ou igual a 12,6, ver 4.1.3 adiante), e em diferentes séries de medições efectuadas em condições experimentais semelhantes (por comparação dos respectivos valores do factor R)

3.4.1.1 - Factor de concordância R

De acordo com o próprio significado do factor R, quanto maior for o número de variáveis medidas experimentalmente, maior será o valor do parâmetro. Por este facto só serão comparáveis valores do factor R correspondentes a conjuntos de dados semelhantes quer quanto ao número de variáveis medidas quer quanto ao número de pontos experimentais. Seguidamente, vão ser discutidos os valores deste parâmetro estatístico associados a resultados da medição experimental conjunta de pM e pH; escolhe-se, deste modo, a situação mais desfavorável (maiores valores do factor R), por ser também a que, em princípio, permite caracterizar melhor o sistema, já que este apresenta menos um grau de liberdade do que quando é medida uma só variável.

As tabelas de resultados típicos, apresentadas na parte 2, mostram que, em todos os sistemas que envolvem o catião prata(I) e ainda nos sistemas de catião cobre(II) e de catião cádmio(II) com os ligandos menos básicos (CIm e Im), os valores do factor R foram normalmente bastante baixos, da ordem de 10^{-4}; contudo, nos restantes sistemas estudados (complexos dos catiões cobre(II) e cádmio(II) com os ligandos CMIm e CEIm) raramente foi possível obter para o factor R valores inferiores a $2 \cdot 10^{-3}$.

Em situações deste tipo, em que se obtêm valores de factor R anormalmente elevados quando comparados com os obtidos em outras situações aparentemente semelhantes, é difícil ou mesmo impossível distinguir se o erro provêm das medições experimentais ou do modelo de cálculo utilizado. Neste caso, dado que para os complexos de catião prata(I) com CMIm ou com CEIm não se registaram valores elevados para o factor R e dado que os eléctrodos selectivos para os catiões cobre(II) e cádmio(II) se comportaram aparentemente de modo semelhante em soluções de CIm (ou de Im) e em soluções de CMIm e de CEIm (ver capítulo 3.3), afigura-se bastante provável que os valores elevados do factor R, quando surgem, sejam devidos à complexidades dos respectivos sistemas (ver a discussão dos resultados nos capítulos 2.6 e 2.8).

3.4.1.2 - Valores de χ^2 estatístico

Contrariamente ao que sucede nos sistemas de catião prata(I), onde se verifica que os resultados apresentaram normalmente valores de χ^2 aceitáveis ($\chi^2<12,6$), independentemente da variável (ou variáveis) medidas em diversas séries de determinações efectuadas para estudo de complexos dos catiões cobre(II) e cádmio(II) com os diferentes ligandos, os valores de χ^2 foram frequentemente superiores a 12,6 quando os cálculos se basearam apenas em dados de pH ou apenas em dados de pM (ver tabelas de resultados típicos na parte 2).

Um elevado valor de χ^2 poderá, em princípio, significar que os dados experimentais vêm acompanhados de erro sistemático. No caso da variável medida ser pM poder-se-á supor que o erro provêm de uma resposta incorrecta do eléctrodo selectivo ao catião metálico em questão devido à presença de complexante. Porêm, quando a variável medida é o pH (eléctrodo de vidro), a hipótese de erro experimental sistemático é pouco provável, uma vez que não é previsível a ocorrência de interferências de solução e a qualidade de resposta destes eléctrodos, no mesmo intervalo de pH, foi avaliada em sistemas mais simples e mostrou-se satisfatória (ver 3.2.2.2). Além disso, é interessante notar que, na grande maioria dos ensaios onde se registaram valores anormalmente elevados para χ^2 a partir de dados só de pH ou de dados só de pM, quando se basearam os cálculos na medição conjunta de pM e pH, os resultados mostraram-se satisfatórios do ponto de vista estatístico. Este conjunto de factos leva a admitir que os valores anormalmente elevados de χ^2 provêm, em grande parte, do sistema não se encontrar suficiente-

mente bem caracterizado (por exiguidade dos dados experimentais) o que,por sua vez, origina resultados de certo modo imprecisos e, consequentemente,e levados resíduos.

3.4.1.3 - Tempo de execução do programa MINIQUAD em cada série de determinações

O tempo de computação, para cada série de determinações, é nitidamente menor quando o ajuste por mínimos quadrados não lineares incide sobre os dados de pM e pH do que quando incide sobre dados de uma única variável. Para dados de pM e de pH o tempo de computação, embora variável com a complexidade do sistema, nunca foi superior a dez minutos; para dados de pH e,principalmente,para dados de pM,o tempo de computação foi frequentemente superior a uma hora e, em alguns casos, o sistema não chegou a convergir (ver as tabelas de resultados típicos dos diversos sistemas, na parte 2). Este tipo de comportamento reforça a opinião,anteriormente formulada, de que a medição de uma única variável pode ser insuficiente para uma detalhada caracterização dos sistemas,o que sucede particularmente quando estes são bastantes complicados (como, no caso presente, no caso dos sistemas envolvendo complexos dos catiões cobre(II) e cádmio(II)).

3.4.2 - Discrepâncias nos valores das constantes de formação e complexidade do sistema

Exceptuando as constantes de formação de espécies desprotonadas, a que se fará particular referência adiante, nos sistemas de catião prata (I) com qualquer dos ligandos estudados não se observaram, de uma maneira geral, diferenças significativas nos valores de uma mesma constante global de formação determinada a partir de pM, de pH ou de pM e pH (ver tabelas de resuldados finais: 2.3.4 (Im), 2.4.7 (CIm), 2.4.8 (CMIm), 2.4.9 (CEIm)).

Porém, nos casos dos sistemas que envolvem os catiões cobre(II) e cádmio(II), os resultados das referidas determinações foram mais dispersos, embora as discrepâncias não ultrapassem nunca uma unidade logarítmica (ver tabelas de resultados finais: 2.5.4 e 2.7.3 (Im), 2.6.5 e 2.8.4 (CIm), 2.6.6 e 2.8.5 (CMIm), 2.6.7 e 2.8.6 (CEIm).

Entre as possíveis causas de tais dispersões admitem-se como mais prováveis: erros inerentes à medição experimental da concentração de catião metálico livre e exiguidade dos dados experimentais utilizados no ajuste computacional das constantes de formação, quando se usa medir a concentração de apenas uma espécie. Com base em resultados obtidos neste trabalho, vai-se discutir seguidamente cada um destes dois aspectos para tentar avaliar em que medida cada um deles contribui para a dispersão dos resultados referida.

Erros experimentais. Como se referiu no capítulo 3.3, a precisão com que foi possível medir pCu, na presença de grande excesso de ligando, foi inferior à precisão conseguida nas medições de pAg, ou mesmo em medições de pCu efectuadas em condições de meio mais favoráveis (menor excesso de ligando, que arrastava menores valores de pCu). Este comportamento contribui, necessariamente, para a dispersão dos valores das constantes de formação determinadas para os sistemas de catião cobre(II). Contudo, só por si, não explica, por exemplo, os elevados valores do factor R associados às constantes de formação dos complexos de CMIm e de CEIm, relativamente aos obtidos para os complexos de CIm (e Im) com o mesmo catião (ver 3.4.1.1).

Igualmente não explica os elevados valores de χ^2 e a dificuldade de convergência observadas quando o processo de ajuste se baseava exclusivamente em dados de pH.

Além disso, as tabelas de resultados típicos de cada sistema (apresentadas nos capítulos 2.5 a 2.8) mostram que as discrepâncias verificadas entre resultados obtidos com base nos valores experimentais de diferen

tes variáveis são da mesma ordem de grandeza em ensaios efectuados para razões C_{LH}/C_M relativamente pequenas (3 a 4 unidades) e na presença de grande excesso de ligando, por exemplo, para $C_{LH}/C_M \simeq 20$.

Os diversos factos apontados permitem concluir que as discrepâncias verificadas entre os valores das constantes de formação determinadas com base em dados de pM e em dados de pH não podem ser atribuidas exclusivamente a um deficiente comportamento do eléctrodo selectivo para catião cobre(II) na presença de excesso de ligando.

Nos sistemas de catião cádmio(II) também se verificaram discrepâncias semelhantes às referidas no caso do catião cobre(II). Porém, nestes sistemas,não se fizeram determinações a níveis de concentrações de catião metálico tão baixas como no caso do catião cobre(II) (ver capítulo 3.3) devido, basicamente, à reduzida estabilidade dos respectivos complexos de imidazola e dos seus derivados estudados. Por essa razão,não parece legítimo atribuir os resultados obtidos à interferência do ligando na membrana do eléctrodo. A fraca estabilidade deste tipo de complexos constitui,por sua vez, um obstáculo à descrição detalhada dos respectivos sistemas.

Deficiente caracterização do sistema. Diversos factos observados ao longo do trabalho, mencionados a seguir, sugerem que a dispeusão dos valores das constantes de formação resultou do sistema não estar suficientemente caracterizado quando o ajuste incidiu sobre dados de uma única variável. Em alguns ensaios constatou-se que,embora os resultados obtidos a partir de dados de pH, de pM e de pH e pM conjuntamente, fossem igualmente aceitáveis do ponto de vista estatístico, existiam discrepâncias entre eles. No exemplo apresentado na tabela 3.4.1, que diz respeito ao sistema catião cobre(II)-CIm (ver condições experimentais na própria tabela), é interessante notar que os valores de $\beta_{1\ 2-2}$, $\beta_{1\ 3-3}$ e $\beta_{1\ 4-4}$, obtidos a partir dos valores de pCu e pH,são inferiores aos obtidos a partir de cada uma das variáveis isoladamente; estes resultados indicam que,no primeiro caso,o sistema convergiu de modo diferente, em consequência de os dados experimentais fornecidos serem mais completos (pM e pH).

Uma outra situação típica, observada com alguma frequência, nos sistemas de catião cobre(II) e de catião cádmio(II), quando o ajuste incidiu sobre dados de uma só variável,especialmente pH,foi uma apreciável dependência dos valores obtidos para uma mesma constante de formação relativamente ao número de pontos experimentais, ao modelo de cálculo ou às estimativas iniciais utilizadas no ajuste computacional. No entanto, situações deste tipo nunca foram observadas quando o ajuste incidiu sobre dados de

Tabela 3.4.1

Resultados obtidos para o sistema $Cu(II)$-CIm^{a-c}

Medição de	$\beta_{1\ 1-1}$	$\beta_{1\ 2-2}$	$\beta_{1\ 3-3}$	$\beta_{1\ 4-4}$	$R \cdot 10^{-4}$	χ^2
pCu+pH	-2,14(17)	-5,22(10)	-8,849(74)	-12,910(45)	7,1	8,00
pCu	d	-5,437(49)	-9,514(56)	-13,83(13)	0,60	10,00
pH	d	-5,988(12)	-9,9655(81)	-13,762(12)	0,69	12,07

a - Logarítmos das constantes (desvios padrões entre parêntisis) $\beta_{p\ q\ r} = \dfrac{|Cu_pL_qH_{2q+r}|}{|Cu|^p|LH_2|^q|H|^r}$

b - Medições a 25°C e $I=0,1\underline{M}(KNO_3)$

$C_{Cu} = (1,0-0,80)\cdot 10^{-2}\underline{M}$; $C_{LH} = (3,8-3,0)\cdot 10^{-2}\underline{M}$ Titulante Cu^{2+} pH=6,27-6,06 pCu=5,44-4,53

c - Parâmetros fixados: LH_2^+ $pK_{a_1} = 6,604$; $pK_{a_2} = 11,657$; $K_{ag} = 1,398\cdot 10^{-4}$

d - Constante não incluída no modelo de cálculo.

duas variáveis. Este tipo de comportamento, está patente na tabela 3.4.2, que diz respeito a um ensaio efectuado para o sistema catião cobre(II)-CMIm (ver condições experimentais na própria tabela): comparem-se com os restantes e entre si, os resultados obtidos, com base só em dados de pH, em dois ajustes efectuados com o mesmo modelo de cálculo e em que o número de pontos experimentais difere apenas de uma unidade (22 e 21 pontos); de notar que o ponto retirado ao segundo ajuste não era aparentemente erróneo.

Resultados deste tipo confirmam que os dados de uma só variável, em particular de pH, são insuficientes para caracterizar convenientemente sistemas relativamente complexos.

Um outro aspecto interessante, ainda relacionado com o problema da exiguidade de dados experimentais, é o seguinte: as constantes de formação dos complexos desprotonados 1:1 e 1:2 (ML e ML_2H, em que LH representa a forma neutra do ligando) nunca foram determinadas a partir de dados só de pH (ver tabelas de resultados típicos e de resultados finais dos diversos sistemas, na parte 2). Este comportamento verificou-se, sem excepções, para complexos dos catiões prata(I), cobre(II) e cádmio(II). Além disso, os valores das constantes de formação dos referidos complexos obtidas a partir de dados de pM são significativamente maiores do que os obtidos, para os mesmos equilíbrios, a partir de dados de pM e pH. Note-se que se verifica algo de semelhante nos resultados de Granberg e Spoberg[29] relativos ao sistema prata(I)-Im, obtidos com o programa LETAGROPVRID a partir de dados de pH (eléctrodo de vidro) e pAg (eléctrodo AgCl/Ag). Para razões C_{LH}/C_M menores que 2, e atribuindo valores fixos às constantes de formação dos complexos 1:1 e 1:2 com ligando neutro, os referidos autores[29] determinaram a constante de formação do complexo ML (LH = ligando neutro); curiosamente o valor desta constante de formação obtido a partir de pAg (além de C_{Ag}, C_{LH} e C_H) é nitidamente superior ao obtido a partir de pH (além de C_{Ag}, C_{LH} e C_H) ou de pH e pAg (além de C_{Ag} e C_{LH} ou de C_{LH} e C_H). É possível que as discrepâncias verificadas nos resultados obtidos para os equilíbrios de desprotonação, a partir da medição de diferentes variáveis (em número e espécie), provenham exclusivamente da deficiente caracterização do sistema, no caso da medição de uma só variável (pM ou pH). Todavia, na presente situação não se podem tirar conclusões seguras a este respeito.

Finalmente, uma análise global dos resultados obtidos em todos os sistemas estudados (ver tabelas de resultados finais nos capítulos 2.3 a 2.8) permite constatar que o número de constantes de formação ajustadas a partir de pM e pH foi geralmente superior ao obtido a partir de uma só variável, pM ou pH.

Tabela 3.4.2

Resultados obtidos para o sistema Cu(II)-CMIm[a-c].

Medições de	$\beta_{1\ 6-6}$	$\beta_{1\ 6-5}$	$\beta_{1\ 6-4}$	$\beta_{1\ 6-3}$	$\beta_{1\ 6-2}$	$\beta_{1\ 6-1}$	$R \cdot 10^4$	χ^2	nº de pontos
pCu+pH	r[d]	-21,521(36)	-14,62(11)	-7,94(42)	-1,98(42)	e	46	13,33	20
"	r	-21,502(45)	-14,59(12)	-7,91(15)	-1,73(22)	e	32	7,44	15
pCu	e	-22,64(42)	-14,92(14)	-7,789(63)	e	4,65(12)	5,7	56,24	21
"	-29,99(40)	r	-14,811(39)	-7,811(39)	e	4,712(81)	4,7	57,11	19
"	e	-22,66(39)	-14,89(11)	-7,806(57)	e	4,678(98)	4,8	57,95	18
pH	-29,381(42)	-22,74(12)	-14,991(46)	-8,827(86)	-2,030(45)	e	1,2	16,91	22
"	-28,752(57)	-22,14(12)	-14,367(59)	-8,240(99)	-1,360(59)	e	1,0	14,84	21

a - Logarítmos das constantes (desvios padrões entre parentisis) $\beta_{p\ q\ r} = \dfrac{|Cu_pL_qH_{2q+r}|}{|Cu|^p|LH_2|^q|H|^r}$

b - Medições a 25°C e I=0,1M(KNO_3)

$C_{Cu} = (3,1\text{-}2,8)\cdot 10^{-3}$; $C_{LH} = (5,9\text{-}5,3)\cdot 10^{-2}$M Titulante H^+ pH=7,2-6,5 pCu=7,7-5,5

c - Parâmetros fixados: LH_2^+ $pK_{a_1} = 7,560$; $pK_{a_2} = 12,126$; $K_{ag} = 1,398\cdot 10^{-14}$

d - Constante regeitada.

e - Constante não incluída no modelo de cálculo.

Os factos referidos sugerem a conclusão de que a principal causa das discrepências existentes nos resultados obtidos para os diversos sistemas, quando se fizeram os ajustes a partir das duas variáveis ou apenas a partir de uma delas, especialmente nos sistemas mais complicados, residiu na insuficiência de dados experimentais quando o ajuste foi efectuado sobre dados de uma só variável. Por outras palavras, demonstram a vantagem da medição de duas variáveis em estudos de equilíbrio químico deste tipo.

3.4.3 - Considerações de ordem experimental sobre a medição simultânea de duas variáveis

Nesta secção referem-se alguns aspectos de ordem experimental a que se deve atender quando se pretende efectuar estudos de equilíbrio químico por potenciometria directa, com medição simultânea de duas variáveis.

Tempo de execução dos ensaios

Constatou-se neste trabalho que a quantidade de trabalho experimental requerido pela medição potenciométrica de duas variáveis não é, na maioria dos casos, muito superior à correspondente à medição de uma única variável, mesmo tratando-se de pH, que é uma das situações mais simples em termos operacionais. Se se dispuser (como aconteceu no caso presente e se vem tornando prática corrente) de um comutador de eléctrodos acoplado ao milivoltímetro, é possível incluir numa única célula (e utilizando um pequeno volume de solução) dois ou mais eléctrodos indicadores diferentes (ou mesmo eventualmente iguais) associadas a um único eléctrodo de referência comum. Com esta montagem, em cada determinação, as medições das diferentes variáveis são feitas sucessivamente e, se os níveis de concentração das espécies livres a medir não forem demasiado baixos, a resposta dos eléctrodos indicadores é, de uma maneira geral, rápida, não aumentando muito o tempo global de execução dos ensaios. No presente trabalho observou-se um comportamento deste tipo em todos os sistemas de catião prata(I) estudados (onde, além do pH, se mediu pAg com eléctrodos selectivos de membrana sólida ou, alternativamente, com eléctrodo de cloreto de prata(I)/prata) e em muitos dos ensaios efectuados para os sistemas de catião cobre(II) e de catião cádmio (II) (onde se usaram, para medir pM, eléctrodos selectivos de membrana sólida).

No entanto, se, nas condições experimentais usadas, a resposta do eléctrodo indicador de pM for muito lenta comparativamente à do eléctrodo de vidro (pH), o tempo de execução dos ensaios virá consideravelmente aumentado, podendo mesmo tornar-se impeditivo da realização destes em tempo útil. Situações deste tipo tem-se observado, por exemplo, quando se efectuam medições de pM, com eléctrodos selectivos para catião cádmio(II) e para catião cobre(II), na presença de excesso de alguns ligandos, conforme se discutiu detalhadamente em 3.1 (secção 3.1.3) e 3.3; esta lentidão da resposta pode constituir uma limitação à utilização de eléctrodos selectivos de iões em estudos de equilíbrio químico.

Extensão dos intervalos de variação de pH e de pM

Um outro aspecto importante diz respeito à extensão dos intervalos de valores de pH e/ou de pM (ou de pL) varridos nas determinações experimentais, que está nitidamente relacionado com o número de pontos experimentais, de coordenadas suficientemente distintas, utilizados no ajuste computacional. Relativamente a este aspecto, merecem discussão as duas situações diferentes a seguir referidas, visto que, de um modo geral, o processo utilizado condiciona os resultados finais: medições das concentrações das espécies reagentes em amplos intervalos de valores ou, em contraste, medições em intervalos bastante restritos.

No primeiro caso, o ajuste é mais fácil e rápido e a medição de uma única variável poderá permitir obter convergência nos ajustes sem grandes problemas. No entanto, os estudos de equilíbrio químico efectuados nestas condições, mesmo quando se baseiam na medição de duas variáveis, são, em geral, mais grosseiras visto que apenas permitem determinar as constantes de formação dos complexos mais estáveis, ou seja, as que correspondem a espécies com concentração apreciável em toda a gama de valores de pH ou pM em que são efectuadas as medições.

No segundo caso, o ajuste é mais difícil (e lento), e exige, por vezes, se o sistema não for simples, a medição de mais do que uma variável. Em contrapartida, permite obter uma caracterização mais detalhada de sistema nas condições de meio em que foram efectuadas as determinações. Uma caracterização igualmente detalhada, num intervalo mais amplo de valores de pH e/ou de pM, poderá ser obtida repetindo sucessivamente o estudo em diferentes condições de meio. Este foi o procedimento adoptado no presente trabalho e, adiante, em 4.2.2, apresentam-se algumas situações interessantes observadas e que são elucidativas do que se acaba de referir.

Além do detalhe, em termos de resultados, que é possível obter no ajuste computacional dos dados experimentais, a determinação de constantes de equilíbrio em condições de meio restritas oferece vantagens de outro tipo, estas relacionadas com a exactidão das medições experimentais, nomeadamente de pH. Como se discutiu anteriormente (ver 3.1.2 e 3.2), na maioria dos casos, o declive da resposta dos eléctrodos de vidro não é constante em todo o intervalo de valores de pH de operação do eléctrodo, sendo ligeiramente menor em meio alcalino. Consequentemente, se as calibrações e subsequentes medições de pH forem efectuadas em intervalos restritos, é de esperar que se obtenham resultados exactos; no caso contrário, isto é, se se efectuarem calibrações e medições em intervalos muito amplos, que in-

cluam simultaneamente os meios ácido e alcalino, cometem-se necessariamente erros que poderão eventualmente ser significativos; além disso, a literatura indica[42], e verificou-se neste trabalho, que se obtêm resultados mais precisos com eléctrodos de vidro que não tenham sido submetidos a variações brusca de pH ou seja, cuja utilização seja limitada a um intervalo restrito e constante de valores de pH. No que se refere à utilização de eléctrodos selectivos de iões é provável que surjam problemas semelhantes com a calibração, mas neste caso a situação é mais delicada e impossível de generalização visto que o comportamento destes eléctrodos varia com a sua natureza, podendo depender quer do tratamento e condicionamento prévio do eléctrodo quer da natureza do ligando existente em solução (ver 3.1.3).

Medições a diferentes temperaturas

Efectuar o estudo potenciométrico de um mesmo sistema a várias temperaturas diferentes, embora seja bastante trabalhoso, oferece algumas vantagens relativamente ao estudo a uma única temperatura. Com efeito, um procedimento deste tipo, para além de permitir determinar os parâmetros termodinâmicos associados a cada uma das constantes de equilíbrio, permite confirmar a validade dos modelos de cálculo selecionados. No presente trabalho, o estudo dos sistemas de catião prata(I) e de alguns dos sistemas de catião cobre(II) foram efectuados a 10, 25 e 40°C, tendo-se observado, de uma maneira geral, boa concordância, às três temperaturas, no que respeita aos modelos de cálculo utilizados.

No entanto, quando se pretende utilizar eléctrodos selectivos de iões a temperaturas baixas ou elevadas relativamente à temperatura ambiente, é necessário testar previamente o comportamento das unidades a usar, visto que este pode não ser o mesmo a todos os valores de temperatura. Este aspecto foi descrito com mais detalhe no capítulo 3.3 (ver 3.3.3).

3.4.4 - Conclusões finais

Os resultados obtidos neste estudo evidenciaram ser vantajosa, em estudos de equilíbrio químico, a medição de mais do que uma variável, especialmente quando os sistemas são bastante complicados. No caso de se utilizar o método potenciométrico é muito conveniente a medição de outras variáveis além do pH (pM ou mesmo pL) particularmente se os equilíbrios de complexação envolvem também protólises dos complexos ou o número de equilíbrios existentes em solução é relativamente elevado (o que, aliás, é frequentemente uma consequência da ocorrência de protólises). As vantagens que advêm de se efectuar a análise computacional sobre um conjunto de dados experimentais tão amplo quanto possível são de vária ordem, entre os quais se salientam os seguintes: possibilidade de obter um conhecimento mais detalhado do sistema em estudo (determinação de constante de formação de espécies pouco estáveis a par de espécies mais estáveis), obtenção de resultados mais correctos (em termos de exactidão e de precisão) e maior rapidez de execução do programa de cálculo.

No caso de se optar, por qualquer razão, pela medição de uma única variável, poderá ter interesse saber se é mais conveniente, para a caracterização do sistema, a medição de pM ou de pH. No entanto, quanto a este ponto, os resultados deste estudo que, como se referiu anteriormente, foram obtidos a partir de medições em intervalos relativamente apertados de pH e pM, não permitem tirar conclusões absolutamente gerais.

De referir, contudo, que para sistemas relativamente simples, ou seja, que apresentam um reduzido número de equilíbrios simultâneos em solução, a medição de uma só variável parece ser suficiente, obtendo-se resultados idênticos a partir de pH, de pM e de pH e pM. Verificou-se um comportamento deste tipo nos sistemas de catião prata(I) estudados, relativamente às espécies 1:1 e 1:2 em que os ligandos intervêm na forma neutra (espécies de carga 1+, ver capítulos 2.3. e 2.4); no entanto, como se referiu em 3.4.2, não se verificou concordância nos resultados obtidos, nos mesmos sistemas, para as espécies 1:1 e 1:2 em que os ligandos intervêm na forma desprotonada (os dados de pM permitem obter as respectivas constantes de formação, contrariamente ao que sucede para dados de pH).

No caso de sistemas mais complicados, a medição de uma única variável, independentemente da sua natureza (pH ou pM), não permite uma caracterização detalhada dos equilíbrios existentes em solução, pelas razões discutidas na secção 3.4.3.

Finalmente, será bom não esquecer que, quando a aplicação do método potenciométrico envolver a utilização de eléctrodos selectivos de iões, se impõe uma análise prévia do comportamento destes nas condições experimentais em que irão ser utilizados, pelas razões apresentadas e discutidos em pormenor nos capítulos 3.1 (secção 3.1.3) e 3.3.

BIBLIOGRAFIA

1 - Machtinger, Sloim-Bombard e Themillon, Anal. Chim. Acta, 107,349(1979).

2 - Redinha e Leitão, Rev. Port. Quím., 16, 14(1974).

3 - Granberg e Sjöberg, Acta Chem. Scand., A, 33, 531(1979).

4 - Tombeux, Goeminne e Eeckhaut, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1655(1977).

5 - Ohtaki e Ito, J. Coord. Chem., 3, 131(1973).

6 - Redinha e Costa, Comunicação 11A 2.3, 3º Encontro Nacional de Química, Coimbra, 1981.

7 - Yamashita, Komatsu e Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 2073(1976).

8 - Granberg e Sjöberg, Acta Chem. Scand., A, 35, 193(1981).

9 - Cromer-Morin e Schaff, C.R. Acad. Sc. Paris, C, 283, 621(1976).

10 - Burdin, Mesglide e Porthault, C.R. Acad. Sc. Paris, C, 276, 173(1973).

11 - Ruzicka e Hansen, Anal. Chim. Acta, 63, 115(1973).

12 - Heijne e Van der Linden, Talanta, 22, 923(1975).

13 - Nêher-Neumann, Acta Chem. Scand., A, 33, 421(1979).

14 - Aguiar, Alegret e Casassas, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 733(1977).

15 - Jawaid, Talanta, 27, 95(1980).

16 - Amico, Arena, Daniele, Ostacoli, Rizzarelli e Sammartano, Inor. Chem, 20, 772(1981).

17 - Ohzeti, Saruhashi e Kambara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 2548(1980).

18 - Nakagawa, Wada e Sako, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53,1303(1980)

19 - Yamashita, Komatsu e Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 30(1979).

20 - Still, Anal. Chim. Acta, 107, 105(1979); Still, Anal. Chim. Acta, 107, 377(1979).

21 - Wada, Ikuta e Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 2916(1978).

22 - Yamashita, Komatsu e Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 1251(1979).

23 - Heijne e Van der Linden, Anal. Chim. Acta, 96, 13(1978).

24 - Quentel e Courtot-Coupez, Anal. Chim. Acta, 97, 373(1978).

25 - Taddia, Microchem. J., 23, 537(1978).

26 - Buffle, Greter e Haerdi, Anal. Chem., 49, 216(1977).

27 - Taddia, Microchem. J., 22, 369(1977).

28 - Arena, Cali, Rizzarelli e Sammartano, Thermochim. Acta, 17, 155(1976).

29 - Nakagawa, Wada e Hajakawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 424(1975).

30 - Brun e Schrøder, J. Electroanal. Chem., 66, 9(1975).

31 - Ramamoorthy e Manning, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1989(1972).

32 - Field, McCourt e McBryde, Can. J. Chem., 52, 3119(1974).

33 - Baumann, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1827(1974).

34 - Fraústo da Silva e Vaz, Rev. Port. Quím., 14, 102(1972).

35 - Wada e Fernando, Anal.Chem., 43, 751(1971).

36 - Hakoila, Anal. Lett., 3, 273(1970).

37 - Rechnitz e Lin, Anal. Lett., 1, 23(1967).

38 - Honsen e Ruzicka, Talanta, 20, 1105(1973).

39 - Vacca, Sabatini e Gristina, Coord. Chem. Rev., 8, 45(1972).

40 - Sabatini, Vacca e Gans, Talanta, 21, 53(1974).

41 - Gans, Vacca e Sabatini, Inorg. Chim. Acta, 18, 237(1976).

42 - Johausson, Karlberg e Wikby, Talanta, 22, 953(1975).

P A R T E IV

PARTE EXPERIMENTAL E TRATAMENTO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

4.1 - PARTE EXPERIMENTAL

4.1.1 - Equipamento

Medições de diferenças de potencial

As determinações de diferenças de potencial foram efectuadas com decimilivoltimetros marca Orion, modelos 801 A e 701 A (com comutadores de eléctrodos da mesma marca, modelo 605), cuja sensibilidade é de ± 0,1 mV.

Eléctrodos

Os eléctrodos utilizados são énumerados na tabela 4.1.1.

Preparação das soluções

Na preparação das soluções usou-se material de vidro (balões aferidos e pipetas volumétricas) de classe A. Para a medição de soluções usaram-se microburetas da marca KIMAX de 5 cm^3 de capacidade e, na parte final do trabalho, microsseringa programável, marca HAMILTON, modelo Microlab P, munida de seringas, permutáveis, de 0,5, 2,5 e 5 cm^3 de capacidade.

Controle de temperaturas

Todas as determinações, incluindo as calibrações dos eléctrodos, foram efectuadas em células de titulação de paredes duplas, marca METROHN, modelo EA 880 T. Nas referidas células a temperatura foi mantida a 25,0 ± 0,1°C, mediante circulação de àgua termostatada (termostato de circulação, marca RETSCH, modelo RST 2).

Nas determinações a 10°C, a termostatação foi conseguida do seguinte modo: introduziu-se numa serpentina de cobre (Ø ~ 5mm) no banho termostático. Nessa serpentina fez-se circular àgua fria (aproximadamente a 0°C) proveniente de outro recipiente que continha uma mistura de gelo e àgua liquida (a circulação da àgua era provocada por uma cabeça HEIDOLPH Elektro KG). Nesta montagem o termostato RETSCH modelo RST 2 mantinha a temperatura da àgua a 10,0 ± 0,2°C (medida na célula).

Tabela 4.1.1

Eléctrodos utilizados

Espécie	Marca/Modelo	Unidades	Observações
H^+	Philips GAH110	3	
Ag^+	Orion 94-16A	1	
	Philips IS550Ag/S	1	
	Suporte de resina condutora[1]		
	AgCl/Ag	vários	Preparados segundo[2]
Cu^{2+}	Orion 94-29A	3	
	Philips IS550Cu	1	Usaram-se 3 membranas
	Suporte de resina condutora[3]	2	
Cd^{2+}	Orion 94-48A	3	
Referência	Orion 90-02-00	vários	*

* Usou-se solução Orion 90-02-00 no compartimento interior, o que confere ao eléctrodo o potencial do eléctrodo saturado de calomelanos, e KNO_3 0,1M no compartimento exterior.

As determinações a 40°C foram realizadas com um termostato de circulação da marca GRAN, modelo SU 5, mergulhado num banho de 5 dm^3 de capacidade. A água assim aquecida circulava directamente entre as paredes duplas da célula onde se efectuaram os ensaios. Verificou-se que a temperatura, medida na célula, se manteve a 40,0 ± 0,2°C.

Nas medições da temperatura da célula utilizaram-se termómetros METROHN AG, modelo EA 623, previamente calibrados, para as diversas temperaturas, por comparação com termómetros de milésimas aferidos.

Atmosfera inerte

Todas as determinações foram efectuadas em atmosfera inerte, conseguida por passagem de uma corrente de azoto R sobre a solução titulada. O azoto foi previamente purificado por passagem através de uma solução preparada do seguinte modo[4]: dissolveram-se 10g de dicromato de potássio em 150 cm^3 de água. Após arrefecimento juntou-se 50 cm^3 de cloreto de hidrogénio concentrado. Adicionou-se, gradualmente, à solução em agitação, zinco granulado até a solução adquirir a cor azul e mais um pouco, de modo a garantir a existência de zinco em excesso durante a utilização da solução.

Antes de entrar na célula, o azoto passava através de uma solução 0,1 M em nitrato de potássio (que se renovou mensalmente), para o saturar de vapor de solução.

4.1.2 - Reagentes e soluções

Qualidade de água

Na preparação das soluções usou-se água desionizada, bidestilada por destilação simples, em balão de pirex e fervida durante 15 minutos, pelo menos. Esta última operação foi efectuada num kitasato munido de duas torneiras, que permite conservar e manusear a água em atmosfera de azoto.

Soluções de ácido nítrico

Foram preparadas a partir de ácido nítrico concentrado, p.a., MERCK, por diluição conveniente, após fervura demorada para garantir a total isenção de óxidos de azoto, e tituladas (com borax) volumètricamente ou potenciometricamente usando um eléctrodo de vidro, como eléctrodo indicador. Alternativamente, as soluções foram preparadas por diluição de ampolas de titrisol MERCK, nº 9964.

Soluções de nitrato de potássio

Usou-se nitrato de potássio, p.a., MERCK que foi recristalizado três vezes em água e seco durante vários dias em excicador com gel de sílica e cloreto de cálcio. As soluções foram preparadas por pesagem de sal e diluição em balão volumétrico, sem posterior titulação. Usaram-se sempre soluções recentemente preparadas para evitar problemas de carbonatação.

Soluções de hidróxido de sódio

A partir de hidróxido de sódio p.a., MERCK, preparou-se, no próprio dia da sua utilização, uma solução aquosa a cerca de 50% (a esta concentração o carbonato de sódio é insolúvel). Após ter repousado durante algum tempo, a solução foi filtrada rapidamente (usando um funil de vidro e papel de filtro) para um recipiente de polietileno que continha água em atmosfera de azoto.

A solução obtida foi titulada com ácido nítrico ou cloreto de hidrogénio, por potenciometria de pH.

A ausência de carbonato na solução de hidróxido de sódio foi testada pelo método de Gran[5, 6] (ver apêndice 8)

Usou-se hidróxido de sódio e não hidróxido de potássio porque em solução concentrada de hidróxido o carbonato de sódio precipita mais completamente do que o carbonato de potássio[7].

Soluções de cloreto de hidrogénio

As soluções de cloreto de hidrogénio foram preparadas a partir de ampolas titrisol MERCK 9973 ou 9970.

Soluções de nitrato de prata(I)

A solução de nitrato de prata(I) foi preparada a partir de ampolas titrisol MERCK 9990, por diluição e conservada em frascos de vidro escuro.

Soluções de nitrato de cobre(II)

Usou-se nitrato de cobre(II), p.a., MERCK. A concentração das soluções foi determinada por electrogravimetria. Alternativamente usou-se uma solução padrão RADIOMETER, S 3546

Soluções de nitrato de cádmio(II)

Usou-se nitrato de cádmio(II), p.a., MERCK.A concentração das soluções foi determinada por potenciometria (com EDTA) usando um eléctrodo sensível a catião cádmio(II) como eléctrodo indicador do ponto final. As titulações foram efectuadas em meio alcalino, de modo a garantir que o processo fosse quantitativo.

Preparação dos ligandos

Imidazola, Acrilamida e Acetamida. Partiu-se dos ligandos puros,BDH, que foram recristalizados duas vezes, usando como solventes uma mistura de metanol e acetona, e secos em excicador com gel de sílica e cloreto de cálcio. P.f., Im 89-91°C (literatura[8]: 90-91°C), acrilamida 81-83°C (literatura[8]: 84,5°C) e acetamida 77-79°C (literatura[8]: 81°C).

1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas. Os ligandos foram sintetisados (CIm[9], CMIm[10] e CEIm[10]) e recristalizados numa mistura de metanol e acetona e secos de modo idêntico à Im. P.f.: 143-145°C (CIm), 163-167°C (CMIm) e 119-122°C (CEIm).

1-metilimidazola e 1,2-dimetilimidazola. Os ligandos, Aldrich e BASF, foram destilados, diversas vezes, em banho de óleo, sob pressão reduzida.

Soluções tampão de pH

Todas as soluções tampão foram guardadas ao abrigo do ar e da luz. Cada toma de solução foi usada uma única vez. As soluções foram renovadas mensalmente.

Prepararam-se, com base em[11], à temperatura ambiente, as seguintes soluções tampão:

Hidrogenoftalato de potássio, $KHC_8O_4H_4$. O sal foi seco a 110°C durante cerca de 2 horas. A 10,12g de $KHC_8O_4H_4$ adicionou-se 50 cm^3 de KNO_3 1M e água até 1,00 dm^3.

Diidrogenofosfato de potássio, KH_2PO_4 e hidrogenofosfatodissodico, Na_2HPO_4. O KH_2PO_4 foi seco a 110°C durante cerca de 2 horas. A mistura de 3.389 g de KH_2PO_4 com 8,921g de Na_2HPO_4. 12 H_2O adicionou-se água até 1,00 dm^3.

Borax, $Na_2B_4O_7$.10 H_2O. O sal foi condicionado do modo habitual. A 3,814g de $Na_2B_4O_7$.10 H_2O adicionou-se 80 cm^3 de KNO_3 1M é água até 1,00 dm^3.

*
* *

Todas estas preparações foram realizadas com reagentes MERCK p.a..

4.1.3 - Ensaios

Considerações gerais

Em todas as soluções, a força iónica foi ajustada a 0,1M com nitrato de potássio (no apêndice 5 discute-se a eventualidade do anião nitrato interferir nos resultados das medições).

A massa do ligando, necessária para a preparação de cada solução, foi pesada, por diferença, para uma célula ou para um balão volumétrico, conforme o caso, rigorosamente seco(a). Procedeu-se deste modo para evitar a solubilidade de ligando em vestígios de água e a consequente carbonatação da solução resultante, durante a pesagem e posterior manuseamento.

A contribuição do ligando para a força iónica foi desprezada, por não ser significativa, conforme se confirmou por cálculos (ver apêndice 9).

Todas as soluções foram preparadas à temperatura ambiente. Quando os ensaios foram realizados a temperaturas afastadas da temperatura ambiente procedeu-se às seguintes correcções de volume, da solução titulado: $1{,}006 \cdot V\ cm^3$ (a 40°C) e $0{,}998 \cdot V\ cm^3$ (a 10°C). Durante os ensaios, o titulante foi mantido à temperatura ambiente mas, relativamente a este, não foi feita qualquer correcção (ver apêndice 10).

As soluções foram agitadas magneticamente.

Determinação das constantes de protólise

Preparação de soluções. Na maioria dos casos as soluções foram preparadas na própria célula onde seriam feitas as determinações, para evitar a carbonatação durante o manuseamento. Para a célula pesou-se a massa conveniente de ligando. Após se ter criado na célula uma atmosfera inerte (azoto), adicionaram-se volumes convenientes e rigorosamente medidos de água e solução de nitrato de potássio (volume total: entre 25 e 30 cm^3). As soluções de imidazola ou derivados apresentavam valores de pH 9-10 a concentrações $\sim 10^{-2}$M. As soluções de acrilamida e acetamida têm um carácter ligeiramente ácido (pH ~ 6 para concentrações de ligando $\sim 10^{-2}$M). Nestes casos fez-se uma correcção para pH ~ 9, com solução de hidróxido de sódio, antes de realizar a titulação.

Execução de ensaios. Os ensaios consistiram na titulação de soluções de ligandos anteriormente referidas, usando um eléctrodo de vidro (pH) como eléctrodo indicador. Como titulante usaram-se soluções de ácido nítrico ou de cloreto de hidrogénio, com concentrações variáveis, mas nunca superiores a 10^{-2}M.

Determinação de constantes de formação de complexos

Preparação de soluções. A maioria das soluções de titulado foram preparadas diàriamente na altura da sua utilização do seguinte modo: para um balão volumétrico pesou-se a massa de ligando pretendida. Em seguida, adicionaram-se, tão ràpidamente quanto possível (para evitar o contacto com o ar), as quantidades convenientes de ácido nítrico (para baixar o pH de modo a evitar a formação de hidroxocomplexos insolúveis), nitrato de catião metálico em questão, nitrato de potássio e àgua. Após homogeneização da solução mediu-se uma toma para a célula onde se realizaram as determinações, onde se estabeleceu previamente uma atmosfera inerte.

Execução de ensaios. Os ensaios consistiram na titulação de soluções preparadas do modo referido anteriormente. Como titulantes usaram-se geralmente, soluções de catião metálico ou soluções de ácido nítrico e, num número muito restrito de ensaios, soluções de hidróxido de sódio ou soluções de ligando. A concentração do titulante variou de ensaio para ensaio, conforme o intervalo de variação de concentrações pretendido.

* *
*

Antes de se iniciar as titulações e medições deixaram-se os eléctrodos indicadores e de referência mergulhados na solução titulado (com agitação) a estabilizar durante cerca de uma hora (ou mais, se necessário para se atingir temperatura constante e potencial estável).

4.1.4 - Utilização dos eléctrodos

Conservação e tratamento prévio

Eléctrodos selectivos para protão. Entre ensaios, os eléctrodos de vidro (pH) foram conservados em H_2O. Antes de cada utilização, os eléctrodos foram secos com papel absorvente macio, com cuidado.

Eléctrodos selectivos para catiões metálicos. Entre utilizações, os ESIs foram condicionados em soluções 10^{-3}M em nitrato do respectivo catião primário.

Antes de serem utilizados, os eléctrodos eram suavemente polidos com papel de polimento da marca Orion, modelo 94-82-01 e, em seguida, lavados com água e secos com papel absorvente macio (não foi feito, porém, polimento dos eléctrodos AgCl/Ag). Com o polimento pretendeu-se remover a camada superficial da membrana que poderia eventualmente estar contaminada ou alterada.

A partir de dada altura os eléctrodos sensíveis a catião cobre(II) e a catião cádmio(II) foram lavados com EDTA 0,1M durante cerca de 10 minutos, depois de polidos. Em seguida foram lavados e secos do modo habitual.

Calibrações

As calibrações dos ESIs foram efectuadas diàriamente em condições experimentais semelhantes às usadas nos ensaios ou seja, à mesma temperatura e utilizando o mesmo eléctrodo de referência.

Eléctrodos selectivos para protão. O potencial do eléctrodo de vidro nas soluções tampão foi medido por ordem decrescente de valores de pH (deste modo a estabilização é mais rápida e a reprodutibilidade superior). Em cada caso particular, a calibração foi efectuada de modo a incluir o intervalo de valores de pH a que eram feitas as determinações.

Eléctrodos selectivos para catiões metálicos. As calibrações diárias foram realizadas pelo seguinte modo: a 25 cm^3 (ou 20 cm^3) de nitrato de potássio 0,1M adicionaram-se sucessivos volumes de solução 0,01M de nitrato de catião metálico em questão, fazendo a leitura do potencial depois de cada adição. Estas calibrações cobriam o intervalo de valores de pM entre 10^{-4} - 2.10^{-3}M, sendo o número de pontos lidos de 7 - 8.

No início da utilização de cada eléctrodo e depois, de tempos a tempos, durante a sua utilização, fizeram-se calibrações num intervalo de concentrações mais amplo, para verificar se as características de resposta dos eléctrodos mantinham qualidade.

Leituras. Todas as leituras foram efectuadas, em milivolts, (após estabilização) e posteriormente convertidas em valores de pH ou de pM através da equação:

$$E = E^{0'} - s \log pX \qquad (pX = pH \text{ ou } pM)$$

em que $E^{0'}$ e s eram determinados diàriamente por calibração de cada um dos eléctrodos indicadores.

Considerou-se que o potencial tinha atingido um valor estável, quando este se mantinha invariável a menos de ± 0,1mV durante 5 minutos, no mínimo.

BIBLIOGRAFIA

1 - Lima e Machado, Rev. Port. Quim., 21, 15, (1979).

2 - Convington, "Reference electrodes" em "Ion - selective electrodes", Durst, (Ed.) N.B.S., Special Publ. nº. 314, Washington (1969), pag. 115.

3 - Lima e Machado, Rev. Port. Quim., (1981), submetido.

4 - Cabral, Comunicação pessoal.

5 - Gran, Analyst, 77, 661 (1952).

6 - Rossotti e Rossotti, J. Chem. Educ., 42, 375 (1965).

7 - Kolthoff, Sandell, Meehan e Bruckenstein, "Quantitative chemical analysis", 4th ed., The Macmillan Company, London, 1969, pag.781.

8 - Windholz (Ed.), "The Merck Index" 9th ed., Merck & Co., Inc, New York, 1976.

9 - Dowbenko, Anderson e Chang, Ind.Eng. Chem. Prod. Res. Develop, 10, 344 (1971).

10 - Basto e Machado, "Sintese de complexos de cobalto(II) e niquel(II) com 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas", Relatório Técnico, C.I.Q. (U.P.) 1981, pag. 6.

11 - Bates, "Determination of pH, theory and practice", 2th ed., John Wiley & Sons, New York, 1973, pag. 94.

4.2 - TRATAMENTO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.2.1. Cálculo das constantes de formação

4.2.1.1. Método e programa utilizados

A análise matemática dos resultados experimentais de cada sistema, para obtenção das constantes de formação respectivas, foi efectuada com o programa MINIQUAD[1] no computador N.C.R., modelo 3100 ELL 10T, do Laboratório de Cálculo Automático da Faculdade de Ciências do Porto.

O programa MINIQUAD[1] destina-se ao tratamento de dados obtidos em titulações potenciométricas para a determinação de constantes de formação. O tratamento é feito pelo método dos mínimos quadrados (como o próprio nome indica) não lineares. O programa pode, em princípio, tratar dados de titulações que envolvem várias espécies reagentes, em que se usem vários eléctrodos para medição de concentrações pontuais, referentes a sistemas com qualquer tipo de complexos (mononucleares, polinucleares, hidroxocomplexos, etc.). No caso particular do presente trabalho, em que estão em jogo apenas um catião metálico e um ligando, podendo os sistemas incluir espécies polinucleares e hidrocomplexos, as concentrações de equilibrio das espécies presentes em solução em cada ponto são definidas pelas seguintes equações de balanços materiais (B.M.) (ignoram-se cargas para simplificar):

B.M. de catião metálico, M:

$$(1) \qquad C_M = |M| + \Sigma m\, \beta_{m\,n\,q}\, |M|^m |L|^n |H|^q$$

B.M. de ligando, L:

$$(2) \qquad C_L = |L| + \Sigma n\, \beta_{m\,n\,q}\, |M|^m |L|^n |H|^q$$

B.M. de protões, H:

$$(3) \qquad C_H = |H| + \Sigma q\, \beta_{m\,n\,q}\, |M|^m |L|^n |H|^q$$

Nestas equações o somatório é extensivo a todas as espécies $M_mL_nH_q$ com existência prevista em solução. As grandezas $\beta_{m\,n\,q}$ são constantes globais de formação (num sentido lato):

$$\beta_{m\,n\,q} = \frac{|M_mL_nH_q|}{|M|^m|L|^n|H|^q}$$

Uma parte destas constantes (o respectivo número é designado por k) são grandezas a refinar. As restantes são consideradas parâmetros fixos. Como há três equações de B.M. por ponto, para uma titulação com n_p pontos o número total de equações de B.M. será de $3\,n_p$. Apenas se determinaram as concentrações livres de uma ou de duas variáveis (pM e/ou pH). Sendo n_c o número de concentrações desconhecidas por ponto da titulação (n_c= 2 se for medido pM ou pH; n_c= 1 se for medido pM e pH) haverá $n_c \cdot n_p$ concentrações desconhecidas e $n_c \cdot n_p + k$ parâmetros a ajustar. Em consequência, o números de graus de liberdade do ajuste por mínimos quadrados será de $n_p - k$ no primeiro caso e de $2n_p - k$ no segundo caso.

No processo iterativo, o programa MINIQUAD[1] usa o método dos mínimos quadrados não lineares (método de Gauss-Newton). A soma dos quadrados, U, a minimizar é dada pela equação:

$$(4) \qquad U = \sum_{1}^{n_p} \sum_{i=1}^{i=3} (C_i^{calc.} - C_i^{obs.})^2 = \sum_{i=1}^{3n_p} \Delta C_i^2$$

e não é mais que a soma dos quadrados dos resíduos para todas as equações de B.M..

$C_i^{obs.}$ é a concentração analítica da espécie i (catião metálico, ligando ou protão) medida experimentalmente (C_M, C_L e C_H, respectivamente) em cada ponto; $C_i^{calc.}$ é o correspondente valor calculado.

A expressão (4) pressupõe a atribuição de pesos iguais a todas as equações de B.M. e foi adoptada pelas razões discutidas em[2].

4.2.1.2 - Entrada de dados

A ordem de entrada de dados e os respectivos formatos estão indicados no programa[1].

Usaram-se como dados experimentais as concentrações analíticas de todos os reagentes (C_L, C_M e C_H) constituintes das soluções titulado e titulante ou titulantes (expressas em número de milimoles de cada espécie e em volume de solução correspondente). Usaram-se também como dados, os valores das concentrações livres de duas variáveis experimentais (pM e pH) ou apenas de uma delas.

Dadas as características de funcionamento do programa e o carácter anfiprótico dos ligandos estudados, na utilização do MINIQUAD[1] houve necessidade de, à partida, considerar o ligando ou na forma desprotonada (aniónica) ou na forma protonada (catiónica). Por esta razão, nos dados referentes às soluções que contém ligando, o número de milimoles de protão foi acrescido ou reduzido do número de milimoles de ligando, conforme se utiliza, na técnica de ajuste, a sequência $L/LH/LH_2$ ou a sequência $LH_2/LH/L$, respectivamente (ver 4.2.1.6.).

4.2.1.3 - Saída de resultados

O MINIQUAD[1] fornece, juntamente com o logaritmo das constantes globais de formação, os respectivos desvios padrões e coeficientes de correlação.

O programa faz também uma análise estatística dos resíduos de todas as equações de B.M. e imprime, após terminar o ajuste, entre outros parâmetros, os seguintes:

Desvio padrão, σ. O desvio padrão associado ao logaritmo de cada constante de formação fornece, fundamentalmente, indicações acerca da precisão relativa dos resultados e da importância de cada espécie na descrição do sistema. Assim, um valor elevado para um dado desvio padrão significa, geralmente, que a constante de equilíbrio que lhe está associada, se refere a uma espécie com baixa concentração relativamente às outras espécies cujas constantes de formação tenham sido também ajustadas (ou até, num caso limite, não corresponde a nenhuma espécie com existência real em solução, nas condições experimentais em que o ensaio foi efectuado).

Os valores dos desvios padrões de log β são apenas aproximados. Como $d\log \beta = d\beta/\beta$ e $\sigma(\log \beta) \sim \sigma(\beta)/\beta$, podem existir erros importantes nos valores das constantes quando o desvio padrão respectivo for grande.

Coeficiente de correlação, ρ. Os coeficientes de correlação são apresentados sob a forma de uma matriz e permitem calcular os desvios padrões das constantes parciais de formação que podem ser calculadas a partir das constantes globais de formação.

Para cada conjunto de resultados obtidos num mesmo ajuste computacional, o desvio padrão de $\log K = \log \beta_2 - \log \beta_1$ é calculado a partir dos valores dos desvios padrões σ_1 e σ_2, associados a $\log \beta_1$ e a $\log \beta_2$, respectivamente, e do coeficiente de correlação $\rho_{1\ 2}$ pela equação[3].

$$(5) \qquad \sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2\sigma_1\sigma_2\rho_{1\ 2}}$$

Factor de concordância R. É uma medida da concordância entre os valores experimentais e calculados[4], podendo ser usado conjuntamente com testes de significância de resultados[5]. O factor R é dado pela equação:

$$(6) \qquad R = \left[\sum_{i=1}^{3n_p} (C_i^{obs.} - C_i^{calc.})^2 \Big/ \sum_{i=1}^{3n_p} (C_i^{obs.})^2 \right]^{1/2}$$

em que $C_i^{obs.}$ é o valor da concentração analítica do reagente i, medida experimentalmente e $C_i^{calc.}$ é o correspondente valor calculado a partir das equações de B.M. (esta expressão pressupõe, tal como a expressão (4), pesos iguais para todas as equações de B.M.).

O factor R deve ser comparado, para cada ajuste, com um $\mathcal{R}_{lim}$ ($\mathcal{R}$ limite) calculado para cada experiência por

$$(7) \qquad \mathcal{R}_{lim} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{3n_p} \varepsilon_i^2}{\sum_{i=1}^{3n_p} (C_i^{obs.})^2}}$$

em que ε_i é o erro experimental com que a função C_i^{obs} é medida em cada ponto da titulação, calculado a partir de estimativas pessimistas para os erros atribuidos às grandezas medidas por meio da equação de propagação

de erros.

No apêndice 11 exemplifica-se o cálculo de $\mathcal{R}_{lim}$ para um dos casos encontrados no decurso do trabalho.

Os resultados aos quais corresponda um factor R superior ao $\mathcal{R}_{lim}$ devem ser rejeitados, pois a satisfação da condição $R < \mathcal{R}_{lim}$ é necessária para garantir que, para cada conjunto de valores $\left\{C_i\right\}_{i=1,\ldots,3_{np}}$ calculado, o erro introduzido pelo método de cálculo seja inferior ao erro experimental.

A não satisfação da condição $R < \mathcal{R}_{lim}$ pode ser devida a erros experimentais ou à inadequação do modelo usado para a interpretação dos resultados. Se os dados experimentais sobre os quais é feito o ajuste são incorrectos (dispersão de valores, leituras erradas, erros na perfuração, etc.) obtêm-se valores de R elevados, que podem ser superiores ao $\mathcal{R}_{lim}$ se as incorrecções nos dados forem grandes. No caso dos dados experimentais serem correctos, um valor do factor R superior ao $\mathcal{R}_{lim}$ significará que o modelo usado no ajuste deverá ser considerado como improvável, devendo então tentar-se outro.

Parâmetro estatístico χ^2. É uma medida da aproximação dos resíduos $(C_i^{obs} - C_i^{calc.})$ da distribuição normal[1]. Se não houver erros sistemáticos nos dados e se o modelo de cálculo usado for correcto, os resíduos deverão seguir uma distribuição normal (curva de Gauss) de valor médio muito próximo de zero. Por esta razão a distribuição obtida deve ser comparada com a distribuição de Gauss no sentido de averiguar da existência de erros sistemáticos. O parâmetro χ^2 é uma medida do resultado da comparação.

Os resultados só serão considerados satisfatórios se χ^2 não exceder um valor tabelado[5], que é função do número de graus de liberdade de χ^2 e da confiança que se pretende ter nos resultados. No caso do programa MINIQUAD e para um nível de confiança de 95%, o valor de χ^2 é de 12,6, visto ser 6 o número de graus de liberdade de χ^2 [1].

Gráfico dos resíduos - Além do χ^2, o programa fornece um gráfico de resíduos em cada ponto da titulação, que tem grande utilidade prática. Um rápido exame do mesmo permite saber como varia a distribuição dos resíduos de ponto para ponto e, por vezes, permite determinar, de imediato, a causa de dificuldade de ajuste ou de valores elevados dos parâmetros R e/ou χ^2, para o conjunto de dados analisado. Por exemplo, a presença de um ou mais pontos francamente maus (resíduos muito grandes), devido, por exemplo, a um erro do operador no registo de um valor experimental, durante o ensaio laboratorial ou nos cálculos que se lhe seguem ou, ainda,na perfuração do respectivo cartão de entrada de dados, pode ser responsável pela ocorrência de valores de χ^2 e de R muito elevados. Nesse caso, uma vez feita a correcção, se tal for possível, ou, caso contrário, retirado simplesmente o ponto da curva de titulação, os valores dos referidos parâmetros de ajuste poderão tornar-se satisfatórios.

4.2.1.4 - Tempo de execução

É óbvio o interesse de o ajuste computacional de dados experimentais por mínimos quadrados se fazer com programas que requeiram um tempo de execução reduzido.

Neste trabalho, com o programa MINIQUAD, a ser usado num computador N.C.R., 3100 ELL 10T, os tempos de execução foram, em geral,razoàvelmente curtos.

No caso dos sistemas mais simples (ligando/protão), o tempo de execução requerido para o ajuste, raramente excedeu 1 minuto.

Em estudos de determinação de constantes de formação, quando foram dados os valores de pM e pH, o tempo de execução variou geralmente entre 1-5 minutos, nunca excedendo 10 minutos; quando os cálculos se basearam nos valores só de pH, o tempo de execução foi superior, mas geralmente não excedeu 30 minutos; se apenas foram fornecidos os valores de pM, o tempo de execução chegou a atingir valores da ordem das 2 horas. É óbvio que o tempo necessário ao ajuste dependia da complexidade do modelo usado.

A razão de ser requerido um tempo de execução elevado, quando os cálculos se baseiam nos valores de uma só variável, relativamente ao que se gasta quando são dados os valores de duas variáveis, resulta quer da maior lentidão do processo iterativo quer de ser necessário um maior número de iterações para se executar o ajuste, dentro do critério de convergência fixado.

4.2.1.5 - Modelos de cálculo

O programa MINIQUAD[1] refina os valores das constantes de formação selecionadas previamente, que lhe são fornecidos como estimativas iniciais. Para o usar é necessário escolher um modelo de cálculo, isto é, definir um conjunto de complexos que se admitam ser os que existem no sistema e, para cada complexo, estimar um valor aproximado da respectiva constante global de formação, β.

A escolha do modelo tem de ser racional, devendo, sempre que possível, ser baseada no conhecimento químico que se tiver do sistema ou numa analogia com sistemas afins. A escolha de valores iniciais para as constantes deve ser também criteriosa.

O programa pode regeitar, para cada modelo de cálculo, uma ou mais constantes de formação; quando tal sucede admite-se que estas correspondem à formação de espécies que ou não existem em soluções ou existem em quantidades relativas muito baixas. Quando isto sucede, as respectivas constantes de formação podem ser ajustadas com desvios padrões muito grandes; ou, alternativamente, no decurso do processo iterativo, as parcelas correctivas introduzidas conduzem a valores negativos para as constantes de formação, caso em que estas são retiradas do processo de ajuste, ocorrendo a rejeição da espécie.

Como, em geral, não há certeza absoluta quanto às espécies existentes em solução, ajustam-se os dados experimentais sucessivamente a vários modelos que pareçam plausíveis.

Para um mesmo conjunto de dados experimentais*, no caso de existirem vários modelos diferentes H_0, H_1, ..., H_i, com valores de χ^2 igualmente aceitáveis e valores de R: R_0, R_1, ..., R_i (ordenados por ordem crescente a partir de R_0), proximos entre si e inferiores ao $\mathcal{R}_{lim}$, são regeitados[4] com um nível de confiança α, todos os modelos cujos valores de R_i obdecem à relação:

$$(8) \qquad \frac{R_i}{R_0} > \mathcal{R}^{5}_{p,\, n-p,\, \alpha}$$

---

* *O valor do factor R aumenta à medida que aumenta o número de dados experimentais (número de variáveis medidas e/ou número de pontos de titulação) sobre os quais incide o processo de ajuste.*

em que p é o número de parâmetros a ajustar ($p = n_c \cdot n_p + k$) e n-p o número de graus de liberdade do ajuste por mínimos quadrados ($n_p - k$ se se mede apenas uma concentração livre e $2n_p - k$ se são medidas 2 concentrações livres por ponto).

Na prática, usando os valores relevantes de $\mathcal{R}_{p,\ n-p,\ \alpha}$ para um grau de confiança de 99%, pode-se concluir que, para um número (médio) de pontos experimentais compreendido entre 20 e 30 serão, em princípio, rejeitáveis todos os modelos para os quais $R_i/R_0 > 3$, se foi medida a concentração livre de uma única variável, e $R_i/R_o > 2$, se foram lidos pM e pH. Qualquer um dos outros modelos não pode ser posto de parte, isto é, a análise estatística não garante que ele é inadequado para a interpretação dos dados.

O melhor modelo, em princípio, será aquele ao qual correspondam valores mínimos para a função dos resíduos do método dos mínimos quadrados, U, e para o factor R.

Do que foi referido decorre naturalmente que uma escolha criteriosa do melhor modelo, ou seja aquele a que corresponda um factor R que é o menor dos $\{R_j\}_{i = 1,\ldots,m}$, tomando por isso a designação de R_0, implica necessàriamente que cada conjunto de dados experimentais seja analisado um grande número de vezes com modelos diferentes. Só procedendo deste modo é possível tirar conclusões àcerca dos equilíbrios presentes em solução e dos valores das respectivas constantes de formação.

4.2.1.6 - Técnicas de ajuste

Quando se pretenda, como no caso do presente trabalho, ter em conta o cáracter anfiprótico do ligando, a estrutura do programa MINIQUAD[1] exige que se considere, à partida, o ligando, LH, na forma desprotonada, L ($\equiv L^-$), ou, alternativamente, na forma protonada, LH_2 ($\equiv LH_2^+$), isto é, que se considerem as sequências $L/LH/LH_2$ ou $LH_2/LH/L$, respectivamente.

Constantes de protólise

Em geral, considerou-se, à partida, o ligando na forma desprotonada, isto é, a sequência $L/LH/LH_2$. Neste caso, as constantes de formação, que são constantes de protonação, correspondem aos seguintes equilíbrios:

(9) $\quad nL + qH \rightleftarrows L_nH_q \qquad (n > 0,\ q > 0)$

Na parte final deste trabalho fizeram-se também alguns ajustes a partir do ligando na forma protonada, ou seja, usando a sequência $LH_2/LH/L$ (a que foi necessário recorrer no estudo dos complexos dos catiões cobre(II) e cádmio(II) como adiante se verá). Neste caso, as constantes de equíbrio, que são constantes de desprotonação, correspondem aos seguintes equilíbrios:

(10) $\quad qLH_2 + rH \rightleftarrows L_qH_{2q+r} \qquad (q > 0 \text{ e } r < 0)$

Para efeitos de cálculo, as sequências $L/LH/LH_2$ e $LH_2/LH/L$ são, em princípio, equivalentes. De referir, no entanto, que se observou não haver coincidências nos valores de χ^2 quando os dados de uma mesma titulação são tratados, repetidamente com cada uma delas (ver 4.2.2).

Complexos de catião prata(I)

No estudo dos complexos de catião prata(I) seguiu-se no respeitante ao ligando, o processo usado no estudo dos equilíbrios de protólise. Assim, o cálculo das constantes globais de formação, $\beta_{m\,n\,p}$, equação (11) processou-se também a partir do ligando na forma desprotonada.

(11) $$\beta_{m\,n\,p} = \frac{|M_mL_nH_p|}{|M|^m|L|^n|H|^p}$$

A equação (11) pode corresponder, em princípio, a qualquer um dos dois equilíbrios (12) e (13):

(12) $mM + nL + pH \rightleftarrows M_mL_nH_p$

(13) $mM + nL + pH + rH_2O \rightleftarrows M_mL_n(OH)_rH_q$

$\equiv$

$M_mL_nH_{q-r}$

$(m \geq 0,\ n \geq 0,\ r \leq 0,\ p \geq 0 \quad e \quad p = q-r)$

No caso do equilíbrio em causa ser do tipo (13) a constante de $\beta_{m\,n\,p}$ ajustada é do tipo $^*\beta$[6]. A constante de formação de $M_mL_n(OH)_rH_q$ será $\beta_{m\,n\,p} \cdot (K_{ag})^r$.

Complexos dos catiões cobre(II) e cádmio(II)

No estudo dos complexos de catião cobre(II) e de cádmio(II), realizado posteriormente ao dos de catião prata(I), verificou-se que a sequência usada nos estudos anteriores não podia ser usada. De facto, partindo do ligando na forma aniónica, as constantes globais de formação correspondentes a números de coordenação iguais ou superiores a quatro atingem valores muito grandes, que excedem a capacidade do computador.

O problema foi solucionado partindo do ligando na forma catiónica (sequência $LH_2/LH/L$), caso em que as constantes globais de formação são do tipo:

(14) $$\beta_{p\,q\,r} = \frac{|M_pL_qH_{2q+r}|}{|M|^p|LH_2|^q|H|^r}$$

e correspondem aos equilíbrios

(15) $pM + qLH_2 + rH \rightleftarrows M_pL_qH_{2q+r} \qquad (p \geq 0,\ q \geq 0 \quad e \quad r \leq 0)$

* * *
*

Por comodidade, por ser bastante moroso e por se tratar de uma questão meramente formal,não se reformulou todo o trabalho de cálculo, efectuado a partir da forma desprotonada do ligando (sequência $L/LH/LH_2$) (estudo dos equilíbrios de protólise dos ligandos e estudo dos equilíbrios de complexação com o catião prata(I)). Esta atitude implicou necessariamente uma quebra de uniformidade formal nesta tese e pode provocar confusões. Tendo em atenção este facto, foi explicitado ao longo do texto, sempre que necessário, qual das sequências foi utilizada, em cada caso.

4.2.2 - Alguns factos observados no tratamento de dados com o programa MINIQUAD[1]

Nesta secção reunem-se algumas observações interessantes realizadas no decurso da utilização do programa MINIQUAD ao longo do trabalho. Note-se que o alcance dos factos observados transcende este programa já que eles, provavelmente, serão verificados com qualquer outro programa análogo. As observações feitas referem-se, portanto, mais aos métodos computacionais de determinação de constantes de formação em geral do que ao programa MINIQUAD.

4.2.2.1 - Influência do número de variáveis medidas no processo de ajuste

A utilização do programa MINIQUAD, no tratamento dos dados referentes aos diversos sistemas estudados no decurso deste trabalho, comprovou que é tanto mais vantajoso medir duas concentrações livres (pH e pM) em vez de uma (em geral pH, alternativamente pM) quanto mais complexo for o sistema em estudo.

No caso dos sistemas envolvendo complexação de catião prata(I) com imidazola e derivados (sistemas relativamente simples, devido ao baixo número de coordenação do catião metálico), verificou-se que os resultados obtidos a partir de uma só variável (pH ou pAg) eram geralmente satisfatórios do ponto de vista estatístico (ver tabelas de resultados típicos na secção 2). As tabelas 2.3.4, 2.4.7, 2.4.8 e 2.4.9 evidenciam que, embora estes resultados sejam numericamente concordantes com os obtidos a partir de pAg + pH, o número de constantes de formação ajustadas, com base numa única variável experimental, foi sistematicamente menor.

Este facto significa que, mesmo nestes casos, a descrição do sistema obtido a partir de dados experimentais referentes à medição de duas variáveis é mais completo do que a obtida quando se mede uma única.

Em sistemas mais complicados, nomeadamente no caso dos complexos de catião cobre(II) e de catião cádmio(II) com imidazola e derivados, as dificuldades na realização do ajuste aumentam quando a análise matemática incidiu sobre dados de uma única variável experimental.

Como mostram as tabelas 2.5.4, 2.6.5, 2.6.6, 2.6.7 (catião cobre(II)), 2.7.2, 2.8.4, 2.8.5, 2.8.6 (catião cádmio(II)), a dispersão dos resultados obtidos a partir de diferentes variáveis (pM, pH e pM + pH) é superior à encontrada no caso dos complexos do catião prata(I).

Além disso, num número significativo de ensaios, não se obteve convergência no ajuste; foram também frequentes os ensaios para os quais os valores do parâmetro χ^2 calculados foram excessivamente grandes (ver tabelas de resultados típicos nos capítulos 2.5 a 2.8).

4.2.2.2 - Um exemplo das vantagens dos métodos computacionais: detalhes que permitem obter na descrição do sistema.

Os métodos computacionais como o desenvolvido no programa MINIQUAD[1] permitem fazer um tratamento dos dados experimentais em que se detectam espécies de baixa concentração em solução, a par das da concentração mais elevada. É frequente, quando se tratam os dados com base em modelos simples usados vulgarmente para o cálculo das constantes por processos clássicos, não se obter ajustes razoáveis (obtem-se valores elevados para o factor R e χ^2)[1,4]. A inclusão no modelo de outras espécies (que terão de ser razoáveis sob o ponto de vista químico) pode permitir melhorar drasticamente a qualidade do ajuste.

Este facto é posto em evidência na tabela 4.2.1, em que se apresentam resultados de ajustes referentes a dois ensaios, i) e ii), efectuados para o sistema catião prata(I)-Im em condições experimentais diferentes. No modelo A considerou-se apenas o carácter básico da imidazola (LH) e as espécies $AgLH^+$ e $Ag(LH)_2^+$ (este modelo pode considerar-se clássico para a interpretação deste sistema e de outros semelhantes); os resultados do ajuste para o ensaio (ii) não são aceitáveis, devido aos elevados valores de R ($>\mathcal{R}_{lim}$)[4] e χ^2 ($> 12,6$)[1]. A inclusão da constante de desprotonação (acidez) do ligando no modelo (modelo B) melhorou a qualidade do ajuste em ambos os casos, sem contudo afectar o valor das constantes de formação das espécies acima referidas (o que é de esperar por a constante de acidez da imidazola ser muito baixa); no entanto, a qualidade do ajuste referente ao ensaio (ii) continuou a não ser satisfatória.

Tentou-se, por isso, um modelo mais complexo em que se admitiu a desprotonação dos complexos $AgLH^+$ e $Ag(LH)_2^+$ (modelo C). Conseguiu-se uma melhoria sensível do ajuste referente ao ensaio (ii), que passou a ser aceitável e de qualidade comparável à do ensaio (i); para este, os resultados coincidem com os obtidos no modelo B, pois as espécies incluídas de novo foram rejeitadas. A discrepância quanto às espécies ajustadas nos dois ensaios resulta de as condições experimentais serem diferentes (as concentrações totais e a proporção de catião metálico para li-

Tabela 4.2.1

Resultados de ajustes com diversos modelos, para o sistema Ag(I)-Im (resultados típicos)[a-d]

Modelo	Ensaio	C_{LH_0}/C_{M_0}	pH	pAg	β_1	β_2	$R\cdot10^3$	X^2
A	(i)	1,3	6,44-5,65	2,68-2,52	3,0604(23)	7,0009(14)	1,14	7,9
	(ii)	4,5	7,08-6,98	4,99-4,71	r[e]	6,9071(64)	10,0	66,4

Modelo	Ensaio	β_{110}	β_{111}	β_1	β_{121}	β_{122}	β_2	$R\cdot10^3$	X^2
B	(i)	-	15,6485(22)	3,0602	f	32,1776(17)	7,0010	0,65	1,1
	(ii)	-	r	f	f	32,0704(50)	6,8938	5,00	36,9
C	(i)	r	15,6485(22)	3,0602	r	32,1776(17)	7,0010	0,65	1,1
	(ii)	9,351(20)	16,234(34)	3,646	23,563(45)	31,8730(54)	6,6964	0,34	11,5

a - Logaritmos das constantes (desvios padrões entre parêntisis)

b - $\beta_n = |Ag(LH)_n|/|Ag||LH|^n$ $\beta_{mnp} = |Ag_mL_nH_p|/|Ag|^m|L|^n|H|^p$; nos modelos B e C β_n foi calculada a partir de $\beta_{m\,n\,p}$

c - Medições de pAg+pH, a 25°C e $I=0,1\underline{M}$ (KNO_3)

Ensaio (i) $C_{Ag}=(5,0-4,0)\cdot10^{-3}\underline{M}$ $C_{LH}=(6,5-5,2)\cdot10^{-3}\underline{M}$ Titulante: H^+ Pontos: 18

(ii) $1,0\cdot10^{-2}$ (constante) $(4,5-3,6)\cdot10^{-2}\underline{M}$ Ag^+ 21

d - Parâmetros fixados: LH_2^+ $pKa_1=7,002$; $pKa_2=12,588$; $K_{ag}=1,398\ 10^{-14}$; $K_{ag}/K_{AgOH}=9,5\ 10^{-13}$

e - Constante rejeitada

f - Constante não incluída no modelo de cálculo

gando são diferentes, bem como o pH). Em consequência, no equilíbrio, as concentrações absolutas e relativas de algumas das espécies são apreciavelmente diferentes num e noutro ensaio (o que se pode confirmar nos diagramas de distribuição que foram traçados a partir dos resultados finais do estudo feito). Quando as concentrações são demasiado baixas, o processo de ajuste não permite detectá-las, isto é, são rejeitadas.

4.2.2.3 - Influência da composição do titulante na qualidade dos resultados

No decurso deste trabalho observou-se que, em determinadas condições, a facilidade de executar os ajustes e a qualidade estatística dos resultados obtidos diminuia à medida que, nos ensaios, eram maiores os intervalos varridos pelas concentrações (pH,pLH ou pAg).

Este aspecto é posto em evidência na tabela 4.2.2 em que se apresentam resultados de ajustes respeitantes a dois ensaios (i) e (ii) efectuados para o sistema catião prata(I)-Im. A composição das soluções titulado era inteiramente análoga nos dois casos, mas a das soluções titulantes era diferente. Como titulante usou-se no ensaio (i) uma solução de nitrato de prata(I) com $C_{Ag}=1\cdot10^{-2}$ M (igual a C_{Ag} no titulado) e no ensaio (ii) uma solução de ácido nítrico com $C_H = 2\cdot10^{-2}$ M.

Os diagramas de distribuição (figura 4.2.1) permite interpretar as diferenças nos resultados obtidos nos ensaios (i) e (ii). Nas condições experimentais em que os ensaios foram realizados (indicadas pelas setas, na figura 4.2.1), pequenas variações nas concentrações de reagentes (particularmente de pH, neste caso) alteram apreciavelmente as proporções relativas das diversas espécies no decurso da titulação. Quando tais alterações são significativas pode-se esperar que o ajuste por mínimos quadrados não lineares seja mais difícil.

Tabela 4.2.2

Comparação dos resultados obtidos (sistema Ag(I)-Im) em dois ensaios análogos excepto quanto à composição do titulante (resultados típicos).[a-c]

Ensaio	Nº pontos	pH	p_{Ag}	$\beta_{1\,1\,0}(\sigma)$	$\beta_{1\,1\,1}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,1}(\sigma)$	$\beta_{1\,2\,2}(\sigma)$	$R\cdot10^3$	χ^2
(i)	23	7,08-6,87	5,25-4,98	9,853(22)	d	r[e]	32,001(11)	2,2	6,84
(i)	"	"	"	r	r	24,087(27)	32,1082(54)	2,5	4,62
(ii)	21	7,08-6,97	5,00-4,71	9,351(20)	16,234(34)	23,563(45)	31,8730(54)	0,34	11,54

a - Logaritmos das constantes (desvios padrões entre parêntisis) $\beta_{mnp} = \dfrac{|Ag_mL_nH_p|}{|Ag|^m|L|^n|H|^p}$

b - Medição de pAg + pH, a 25°C e $I=0,1\underline{M}$ (KNO_3)

Ensaio (i) $C_{Ag}=(1,0-0,8)\cdot10^{-2}\underline{M}$ $C_{LH}=(4,5-3,6)\cdot10^{-2}\underline{M}$ Titulante H^+

(ii) $1,0\cdot10^{-2}\underline{M}$ (constante) $(4,5-3,6)\cdot10^{-2}\underline{M}$ Ag^+

c - Parâmetros fixados: $K_{ag}=1,398\cdot10^{14}$; $\log\beta_{0\,1\,1}=12,588$; $\log\beta_{0\,1\,2}=19,590$

d - Constante não incluída no modelo de cálculo

e - Constante rejeitada

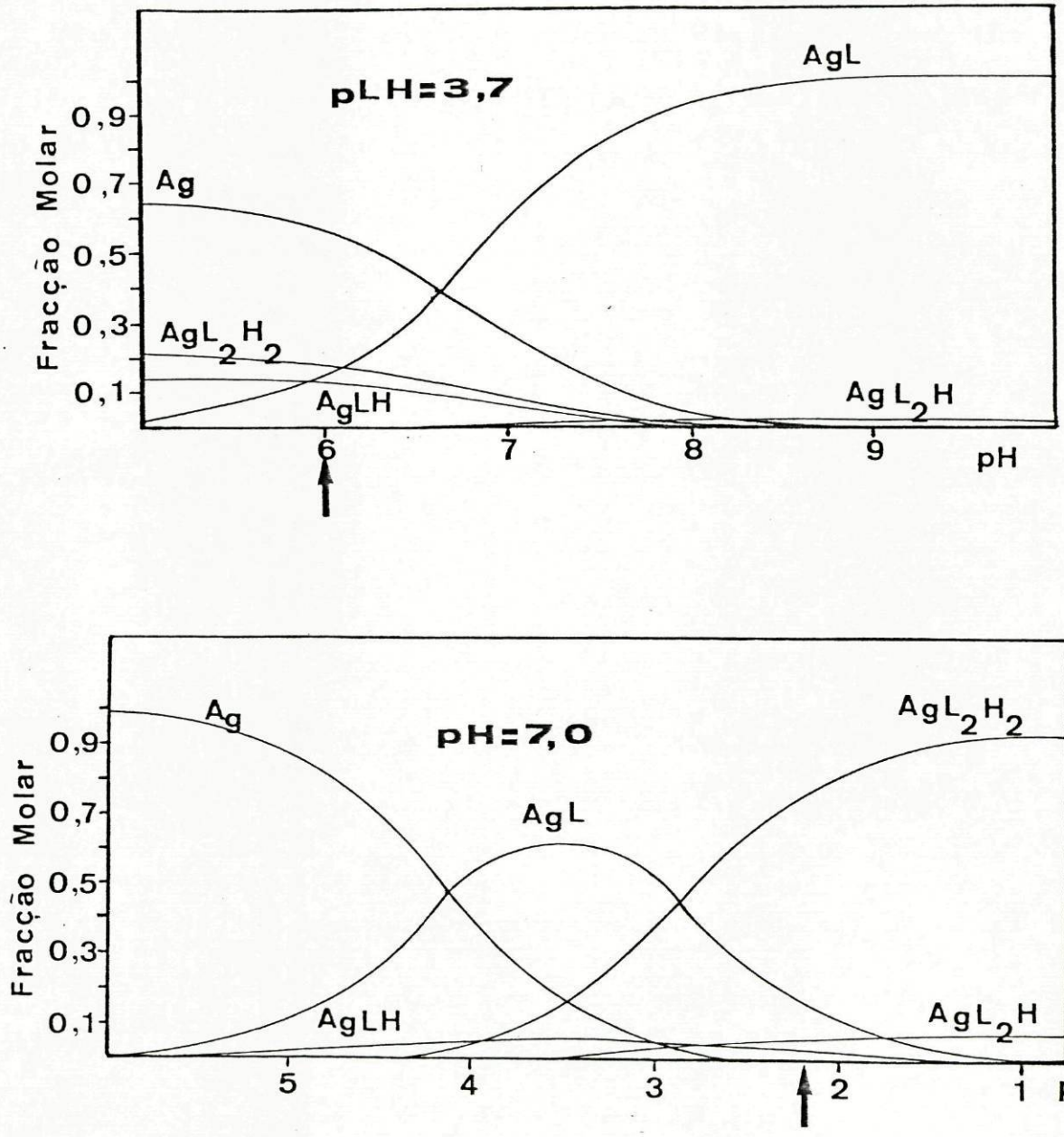


Figura 4.2.1 - Exemplos de diagramas de distribuição para o sistema Ag(I)-Im

As setas indicam as condições médias em que foram realizados os ensaios referidos na tabela 4.2.2 (ensaio (i): titulante H^+; ensaio (ii) titulante Ag^+).

4.2.2.4 - Influência da técnica de cálculo nos valores do parâmetro estatístico χ^2

Verificou-se no estudo de equilíbrios de protólise dos ligandos imidazola e derivados (resultados típicos na tabela 4.2.3) que o valor de χ^2 do ajuste depende apreciavelmente da técnica de cálculo que foi usada para utilizar o programa MINIQUAD[1]. Concretamente, se se partir do ligando na forma desprotonada (sequência $L/LH/LH_2$) o valor de χ^2 é sistematicamente menor do que se se partir do ligando na forma protonada (sequência $LH_2/LH/L$). Neste estudo obtiveram-se valores de χ^2 igualmente aceitáveis nos dois casos, mas a situação poderá, eventualmente, ser diferente para outros sistemas.

Tabela 4.2.3

Determinação, a 25°C, das constantes de protólise de CMIm. Influência da técnica de ajuste no valor do X^2.

A: $L + qH \rightleftarrows LH_q$ $(q > 0)$; B: $qLH_2 + rH \rightleftarrows L_qH_{2q+r}$ $(q > 0$ e $r \leq 0)$

Técnica de ajuste	A		B		$R.10^5$	X^2	$\rho_{1\,2}$
	$\log \beta_1(\alpha)$	$\log \beta_2(\alpha)$	$\log \beta_{1\,-1}(\sigma)$	$\log \beta_{1\,-2}(\sigma)$			
A	12,0954(87)	19,6417(82)	(-7,5463(10))[a]		9,1	3,33	0,995
B	(12,096(20))[b]		-7,5464(11)	19,642(13)	9,4	10,57	-0,642

a - Calculado a partir de A: $\log K_{a_1} = \log \beta_1 - \log \beta_2$

b - Calculado a partir de B: $\log K_{a_2} = \log \beta_{1\,-1} - \log \beta_{1\,-2}$

Desvios padrões, $\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2\sigma_1\sigma_2\rho_{1\,2}}$ (ref. 3)

K_{a_1} e K_{a_2} referem-se a LH_2^+

c - Constante fixada: $K_{ag} = 1,398 \cdot 10^{-14}$; número de pontos: 21; pH: 9,16 - 8,58

4.2.3 - Cálculo de resultados finais

Por sistema, os valores das constantes globais de formação, β_i, e respectivos desvios padrões, σ_i, foram obtidos independentemente para vários ajustes de dados experimentais.

Para cada complexo, calculou-se uma média dos valores das constantes globais de formação (β_i), pesada com respeito ao desvio padrão (σ_i), para obtenção do resultado final, $\overline{\beta}$, e respectivo desvio padrão, $\overline{\sigma}$. Para tal usaram-se as equações[5]:

$$(16) \qquad \overline{\beta} = \frac{\sum_i \beta_i/\sigma_i^2}{\sum_i (1/\sigma_i^2)}$$

$$(17) \qquad \overline{\sigma}\,(\overline{\beta}) = \left[\sum_i (1/\sigma_i^2) \right]^{-1/2}$$

A execução dos cálculos foi feita na calculadora Texas TI59 acoplada ao impressor PC 100A, com um programa elaborado por Assunção Costa Lima.

O desvio padrão associado à cada constante parcial de formação $\log \overline{K}_i = \log \overline{\beta}_j - \log \overline{\beta}_\ell$ foi calculado através da expressão:

$$(18) \qquad \overline{\sigma}_i = \overline{\sigma}_j + \overline{\sigma}_\ell$$

sendo $\overline{\sigma}_j$ e $\overline{\sigma}_\ell$ os desvios padrões associados a $\overline{\beta}_j$ e $\overline{\beta}_\ell$ respectivamente.

A expressão (18) corresponde a uma estimativa pessimista do erro[3].

BIBLIOGRAFIA

1 - Sabatini, Vacca e Gans, Talanta, 21, 53(1974);
Gans, Vacca e Sabatini, Inorg. Chim. Acta, 18, 237(1976)

2 - Sabatini e Vacca, J.C.S., Dalton, 1693(1972)

3 - Micheloni, Sabatini e Vacca, Inorg. Chim. Acta, 25, 41(1977)

4 - Vacca, Sabatini e Gristina, Coord. Chem. Rev., 8, 45(1972)

5 - Hamilton, "Statistics in physical science", Ronald Press,
New York, 1964.

6 - Sillén e Martell, Ed.,"Stability constants of metal-ion complexes"
Special Publication nº 17, The Chemical Society, London, 1964.

APÊNDICES

Apêndice 1

DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE AUTOPROTÓLISE DA ÁGUA A DIFERENTES TEMPERATURAS

Embora existam muitos valores publicados para a constante de autoprotólise da água, quer termodinâmicos quer estequiométricos, para diferentes meios, forças iónicas e temperaturas, verifica-se uma certa disparidade entre valores referentes às mesmas condições experimentais.

Por esta razão e para se evitar erros sistemáticos, tanto quanto possível, é preferível determinar a constante de autoprotólise da água em condições experimentais tão semelhantes quanto possível às utilizadas no estudo em realização.

Neste apêndice refere-se o processo usado na determinação da constante de autoprotólise da água e apresentam-se os resultados obtidos, às temperaturas de 10°C, 25°C e 40°C (e à força iónica 0,1M, ajustada com nitrato de potássio).

O método de Gran[1] quando aplicado à titulação de uma base forte com um ácido forte - zona alcalina - (ver apêndice 8) permite determinar a constante de autoprotólise da água, desde que se conheçam os parâmetros $E^{0'}$ e s do eléctrodo indicador (eléctrodo de vidro), que são determinados por calibração (ver 4.1.4.).

Na tabela apresentam-se os valores da constante de autoprotólise da água obtidos, pelo método de Gran[1] a 10°C, 25°C e 40°C. A referida tabela mostra também que o valor a 25°C é da mesma ordem de grandeza de outros valores publicados para condições experimentais análogas.

Verificou-se existir uma boa correlação linear (figura) entre o logaritmo da constante de autoprotólise da água e o inverso da temperatura absoluta (coeficiente de correlação[4] igual a 0,99994).

Tentaram-se também outros tipos de correlação entre o logaritmo da constante de autoprotólise da água e a temperatura absoluta, nomeadamente a estabelecida por Robinson et al[5] ($-\log K_{ag} = \frac{A}{T} + B + CT$) tendo-se encontrado valores para os parâmetros A, B e C bastante diferentes dos encontrados em[5]. Contudo, como o número de pontos experimentais é escasso

(apenas três) não tem grande significado ajustar-lhe uma expressão com três parâmetros.

TABELA

Valores estequeométricos de K_{ag} ($I=0,1\underline{M}$ (KNO_3)) a diferentes temperaturas

Ensaio	$t/^{o}C$	$K_{ag} \cdot 10^{15}$	$K_{ag\,(médio)} \cdot 10^{15}$	Ref.
A	10	4,428	4,468	
B	10	4,507		
A'	25	14,02	13,98	
B'	25	13,94		
			10,97	2
			16,14	3
A"	40	41,82	42,13	
B"	40	42,43		

Bibliografia

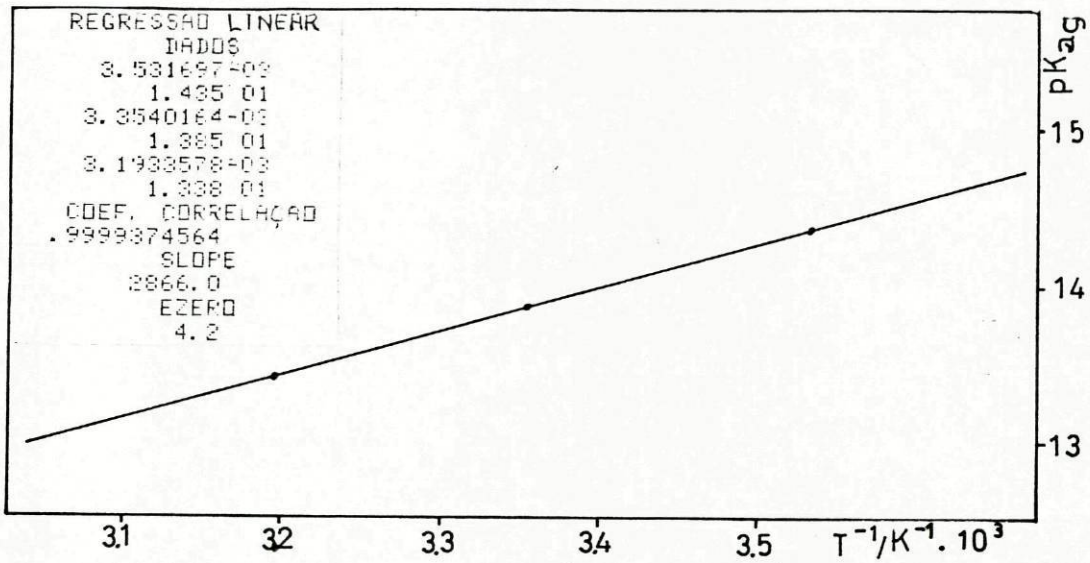
1 - Gran, Analyst, 77, 661(1952)

2 - Anderegg, Helv. Chim. Acta, 50, 2333(1967)

3 - Motekaitis e Martell, Inorg. Chem., 13, 550(1974)

4 - Texas Instruments, "TI programmable 58/59, Personal Programming", pág. V-35.

5 - Harned e Robinson, Trans. Faraday Soc., 36, 973(1940)



Variação do logarítmo da constante de autoprotólise da água, em função do inverso da temperatura absoluta.

Apêndice 2

VERIFICAÇÃO DOS MÉTODOS EXPERIMENTAL E DE CÁLCULO POR DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE PROTÓLISE DO ÁCIDO BÓRICO E DO ANIÃO HIDROGENOFOSFATO

Com o único objectivo de testar, por comparação dos resultados obtidos com valores da literatura, quer o método experimental quer o processo computacional de cálculo usado neste trabalho, fez-se a determinação das constantes de protólise do ácido bórico e do anião hidrogenofosfato, a 25°C. Os resultados obtidos são apresentados neste apêndice.

1 - Considerações Gerais

Como se pretendia trabalhar em condições experimentais, quanto a pH, semelhantes às utilizadas na determinação das constantes de protólise da imidazola e derivados substituidos nas posições 1 e 2, escolheram-se para os testes substâncias primárias que originam em solução partículas com constantes de protólise da ordem de grandeza das apresentadas pela imidazola e derivados, mais precisamente, um ácido fraco H_3BO_3 (pK_a= 8,98[1]) e uma partícula anfiprótica HPO_4^{2-} ($pK_{a_2}(H_3PO_4)$ = 6,638 e $pK_{a_3}(H_3PO_4)$ = 11,545[2])

Os dados experimentais foram recolhidos em condições de meio idênticas às usadas no estudo dos equilíbrios de protólise dos referidos ligandos. A analise matemática dos valores experimentais foi efectuada com o programa MINIQUAD, usando os modelos de cálculo que, de acordo com a literatura, traduzem o comportamento ácido-base destes compostos e ainda modelos que incluem outros equilíbrios.

2 - Parte Experimental

O método experimental foi genericamente idêntico ao descrito em 4.1. Referem-se a seguir algumas particularidades.

Ácido bórico

A partir do ácido (Merck, p.a.) não condicionado prepararam-se soluções de molaridade $\simeq 2 \cdot 10^{-2}$M. A titulação potenciométrica (pH) da referida solução com hidróxido de sódio 10^{-1}M (ver apêndice 8) permitiu determinar a molaridade da solução de ácido bórico e, simultaneamente recolher os dados necessários à determinação das constantes de protólise deste ácido.

Hidrogenofosfato de potássio

O sal (Merck, p.a.) foi seco a 110°C durante cerca de 2 horas. As soluções foram preparadas por pesagem rigorosa da massa de sal conveniente e apresentavam pH $\simeq$ 9 para concentrações $\simeq 2 \cdot 10^{-2}$M.

Os dados experimentais foram obtidos por titulação com ácido nítrico $3 \cdot 10^{-3}$M.

3 - Técnica de Cálculo

Atendendo ao objectivo deste estudo usaram-se as técnicas de cálculo empregues no estudo dos restantes sistemas e que se descreve em 4.2.1.6. Em ambas as sequências usadas (L/LH/LH_2 e LH_2/LH/L) LH_2 simboliza a espécie neutra, no caso das soluções de ácido bórico, e o anião diidrogenofosfato, no caso das soluções de hidrogenofosfato de potássio.

4 - Resultados

Como a tabela evidencia em ambos os casos os resultados obtidos estão em perfeita concordância com a literatura[1, 2].

Apesar do ácido bórico ser considerado um ácido monoprótico tentou-se incluir no modelo de cálculo um segundo equilíbrio de desprotonação (L/LH ou LH/L), correspondente a um hipotético pK_{a_2} (H_3BO_3). Este modelo coincide com o que se mostrou mais correcto para o catião imidazólio e para os outros ligandos (LH_2^+) derivados da imidazola. Verificou-se porém que, contrariamente ao que sucede para estes últimos, o referido equilíbrio de desprotonação foi sistematicamente rejeitado para o ácido bórico, o que confirma o carácter monoprótico deste ácido. Por outro lado,

Tabela

Determinação, a 25°C, das constantes de protólise do ácido bórico (LH_2) e do anião hidrogenofosfato ($LH_2 \equiv H_2PO_4^-$) (resultados típicos)

A: $L + qH \rightleftarrows L H_q$ $(q > 0)$ B: $qLH_2 + rH \rightleftarrows L_qH_{2q+r}$ $(r < 0)$

Ligando	A			B				R	χ^2	pH	p tos
	log β_1	log β_2	log β_3	log $\beta_{1,-1}$	log $\beta_{1,-2}$	log $\beta_{3,-1}$	log $\beta_{5,-4}$				
H_3BO_3	VALORES DETERMINADOS										
	r^b	r	c					----	----	7,70-9,48	21
				-8,9410(24)	r	c	c	0,0039	7,90	"	"
				-8,93849(75)	c	-6,379(32)	r	0,0011	9,05	"	"
	VALORES DA LITERATURA[1]										
				-8,98[d]		-6,23[d]					
HPO_4^-	VALORES DETERMINADOS										
	11,586(31)	18,340(31)	r	(-6,754(31))[e]				0,00011	6,28	7,85-8,76	29
	(11,592(34))[f]			-6,75325(69)	-18,345(32)	c	c	0,00012	16,29	"	"
				-6,7482(16)	c	c	c	0,00034	16,86	"	"
	VALORES DA LITERATURA[2]										
	11,545(5)			-6,638(3)							

a - Constante fixada: Kag = $1,398 \cdot 10^{-14}$; b - Constante rejeitada; c - Constante não incluída no modelo de cálculo;
d - Calculado da referência 1; e - Calculado a partir de A; f - Calculado a partir de B.

foi possível ajustar a constante de formação log $\beta_{3\ -1}$ = - 6,38, associada à formação da partícula L_3H_5 (LH_2 designa a espécie neutra, na sequência de cálculo usada), e já anteriormente determinada, log $\beta_{3\ -1}$ = - 6,23, (valor calculado a partir dos resultados de Ingri, obtidos a 25°C e força iónica 0,1M[1]).

No caso do hidrogenofosfato de potássio foram determinadas duas constantes de protólise. Estas, conforme as sequências usadas nos processos de cálculo, correspondem quer a dois equilíbrios de protonação do anião fosfato (sequência $L/LH/LH_2$) quer a dois equilíbrios de desprotonação do anião diidrogenofosfato ($LH_2/LH/L$). Relativamente ao sal de que se partiu, os resultados traduzem o carácter anfiprótico do anião hidrogenofosfato. De referir que foi também ajustado pK_{a_1} (H_3PO_4), mas com um grau de imprecisão demasiado elevado (pK_{a_1} = 2,09(55)) o que se compreende dado os elevados valores de pH a que foram efectuadas as determinações (pH 7,85 - 8,76). Nos modelos de cálculo não foram incluidos equilíbrios de associação por não serem significativos para a descrição do sistema[2].

5 - Conclusões

Os resultados obtidos permitem concluir que os métodos experimental e de cálculo utilizados não enfermam de erros uma vez que permitem reproduzir fielmente resultados da literatura, sobre casos bem estabelecidos.

Bibliografia

1 - Ingri, Acta Chem. Scand., 17,573(1963).

2 - Vacca, Sabatini e Bologni, J.C.S. Dalton, 1246(1981)

Apêndice 3

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS ΔH^0 E ΔS^0 ASSOCIADOS AOS EQUILÍBRIOS QUÍMICOS

Neste apêndice apresenta-se sumariamente o método usado no cálculo dos parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0 associadas aos equilíbrios químicos que foram estudados a três temperaturas diferentes (10°C, 25°C e 40°C).

Os resultados obtidos nos diversos sistemas são apresentados, juntamente com os valores da constante de equilíbrio a que estão associados, no capítulo respectivo.

Resumo do método

A relação entre a posição de equilíbrio, a pressão constante, e a temperatura é dada pela equação de Gibbs-Helmholtz:

$$(1) \qquad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

Esta equação pode ser aplicada a uma reacção química, efectuada a pressão constante, sendo nesse caso, ΔH igual ao calor da reacção.

Para integrar a equação (1), que pode ser escrita sob a forma de um integral indefinido,

$$(2) \qquad \Delta G^0_T = - T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + IT$$

em que I é uma constante de integração, é necessário conhecer a função que traduz a variação de ΔH com a temperatura absoluta, T.

Para um intervalo limitado de temperaturas a relação entre ΔH e a temperatura pode ser traduzida por uma série limitada de potências de T:

$$(3) \qquad \Delta H = A_1 + A_2 T + A_3 T^2 + \cdots + A_n T^{n-1}$$

Em princípio, quanto maior for n mais correcta poderá ser esta relação de dependência entre ΔH e a temperatura absoluta, T.

Nestas condições e de acordo com a equação (2), o valor da energia livre de Gibbs à temperatura T, ΔG^0_T, será dada pela expressão:

$$(4) \qquad \Delta G^0_T = A_1 - A_2 \ell nT - A_3 T^2 - \cdots - \frac{A_n}{n-2} T^{n-1} + IT$$

Por outro lado, a temperatura constante, é conhecida a relação entre a energia livre de Gibbs de uma reacção e a constante de equilíbrio da mesma, K_T,

$$(5) \qquad \Delta G^0_T = - RT \ell nK_T$$

em que R é a constante dos gases perfeitos.

Se forem conhecidos os valores de K_T, a m temperatura diferentes, é possível calcular os valores dos parâmetros A_1, A_2, $\cdots$, A_n e I, presentes nas equações (3) e (4), desde que $n + 1$ seja inferior ou, no máximo, igual a m, através do sistema de equações:

$$(6) \qquad - RT_m \ell nK_{T_m} = A_1 - A_2 \ell nT_m - A_3 T_m^2 - \cdots - \frac{A_n}{n-2} T_m^{n-1} + IT_m$$

Por outras palavras, não é possível calcular os coeficientes A_i se se expandir ΔH numa série de potências de T com mais de $m - 1$ termos.

No caso particular do trabalho realizado, como apenas se fizeram determinações a três temperaturas diferentes, 10°C, 25°C e 40°C, a equação que traduz a dependência de ΔH com T não pode ter mais de duas parcelas.

Cálculo das funções termodinâmicas

Hipótese A: ΔH é independete da temperatura. Se ΔH for constante no intervalo de temperaturas considerado, a equação (5) toma forma:

$$(7) \qquad - RT \ell nK_T = T \frac{\Delta H}{T} + IT = \Delta H + IT$$

que, comparada com a expressão geral

$$(8) \qquad \Delta G^0_T = - RT\ell nK_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T$$

permite concluir que a função $\log K_T = f\left(\frac{1}{T}\right)$ é uma recta com declive $-\frac{\Delta H^0_T}{R\ell n10}$ e ordenada na origem $\frac{\Delta S^0_T}{R\ell n10}$.

Neste trabalho, os valores de cada constante de equilíbrio, determinados a 10°C, 25°C e 40°C, foram tratados por estes processo. O ajuste dos três pontos experimentais a uma recta foi efectuado por regressão linear[1].

Hipótese B: ΔH dependente da temperatura. Neste trabalho, uma vez que se obtiveram dados de equilíbrio químico apenas a três temperaturas diferentes, a expressão que relaciona ΔH com a temperatura poderia ter um máximo de duas parcelas. No caso dos equilíbrios de protonação dos ligandos fizeram-se cálculos com vista à determinação dos parâmetros termodinâmicos, através de equações do tipo[2, 3]:

$$(9) \qquad \Delta H^0_T = A_1 + A_3T^2$$

$$(10) \qquad \Delta G^0_T = A_1 + IT - A_3T^2$$

$$(11) \qquad \Delta S^0_T = I + 2A_3T$$

tendo-se encontrado valores de ΔH (e, simultaneamente, de ΔS) diferentes a cada uma das temperaturas (a 10°C e 40°C diferenças da ordem do 10-15% relativamente ao valor de ΔH a 25°C) e decrescentes (em valor absoluto) com T.

Por outro lado, tratando os resultados (valores de $pK_a(ImH^+) = f\left(\frac{1}{T}\right)$) de Datta et al[2] pela equação (9) obtêm-se valores de ΔH diferentes dos deste trabalho (para imidazola) e dos calculados pelos referidos autores[2] usando a equação

(12) $$G_T = A_1 + A_2T + A_3T^2 + A_4T^3$$

não só em grandeza, mas também no sentido de variação de ΔH com T. Concretamente, obtiveram-se, com a equação (9), valores de ΔH ligeiramente crescentes (em valor absoluto) com T, ao passo que com a equação (12) ΔH apresenta um valor mínimo próximo de 25°C. Contudo, as variações encontradas não excedem o erro com que ΔH foi determinado.

De notar que considerando ΔH independente de T os resultados de Datta et al[2] e os agora obtidos para imidazola ($pK_{a_1}(LH_2^+)$) são concordantes.

Esta questão da dependência de ΔH^0 com T só poderia ser aprofundada se se dispusesse de um grande número de pontos experimentais e para um mais amplo intervalo de temperaturas.

Nestas condições, optou-se por considerar que ΔH é independente de T no intervalo 10-40°C e que os valores ΔH^0 e ΔS^0 obtidos são valores médios destas grandezas no referido intervalo de temperaturas (e a 25°C). Não se apresentam valores para os desvios padrão de ΔH e ΔS porque, dispondo-se apenas de três pontos, os referidos desvios padrão não tem significado estatístico.

Bibliografia

1 - Texas Instruments, "TI programmable 58/59, Personal Programming, pág. V-35.

2 - Datta e Grzybowski, J.Chem.Soc., B, 136(1966).

3 - Harned e Robinson, Trans. Faraday Soc., 36, 973(1940).

Apêndice 4

ESTABELECIMENTO DOS DIAGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO

Neste apêndice exemplifica-se, para um caso particular (sistema Cu(II)- Im), como foi feito o cálculo das fracções molares necessárias para o estabelecimento dos diagramas de distribuição.

Em sistemas catião metálico/ligando/protão em equilíbrio químico, define-se fracção molar de uma espécie como sendo o quociente entre a concentração molar dessa espécie e a concentração total (analítica) do catião metálico, C_M.

Sendo as espécies presentes no equilíbrio características de cada sistema, as expressões de definição das respectivas fracções molares têm de ser estabelecidas individualmente, para cada sistema (ou conjunto de sistemas afins).

No sistema Cu(II) - Im foram encontradas as espécies (ver tabela 2.5.2): $ML H_{-2}$, $ML H_{-1}$, $ML_2 H_{-2}$, $ML_2 H_{-3}$*, $ML_3 H_{-3}$, $ML_4 H_{-4}$, $ML_5 H_{-5}$ e $ML_6 H_{-6}$.

Para efeitos de cálculo partiu-se do ligando na forma protonada, LH_2, caso em que as constantes globais de formação obdecem à equação genérica (ver 4.2.1.6):

$$(1) \qquad \beta_{p\,q\,r} = \frac{|M_p L_q H_{2q+r}|}{|M|^p |LH_2|^q |H|^r}$$

Neste caso, a equação de B.M. do catião metálico será:

$$(2) \qquad C_M = |M| + |ML H_{-1}| + |ML H_{-2}| + |ML_2 H_{-2}| + |ML_2 H_{-3}| + |ML_3 H_{-3}| + |ML_4 H_{-4}| + |ML_5 H_{-5}| + |ML_6 H_{-6}|$$

---

* $ML_2 H_{-3}$ não surge na tabela de resultados final, porque foi ajustado num número muito restrito de ensaios.

A fracção molar de aquocomplexo (também designado por catião "livre") será dado pela expressão:

$$\alpha_o = |M|/C_M = (1 + |MLH_{-1}|/|M| + |MLH_{-2}|/|M| + |ML_2H_{-2}|/|M| +$$

$$+ |ML_2H_{-3}|/|M| + |ML_3H_{-3}|/|M| + |ML_4H_{-4}|/|M| + \quad (3)$$

$$+ |ML_5H_{-5}|/|M| + |ML_6H_{-6}|/|M|)^{-1}$$

Usando as expressões das constantes globais de formação é possível exprimir α_o em função dos valores de $\beta_{p\ q\ r}$, de $|LH_2|$ e de $|H|$:

$$\alpha_o = (1 + \beta_{1\ 1\ -1}|LH_2|/|H| + \beta_{1\ 1\ -2}|LH_2|/|H|^2 + \beta_{1\ 2\ -2}|LH_2|^2/|H|^2 +$$

$$+ \beta_{1\ 2\ -3}|LH_2|^2/|H|^3 + \beta_{1\ 3\ -3}|LH_2|^3/|H|^3 + \beta_{1\ 4\ -4}|LH_2|^4/|H|^4 + \quad (4)$$

$$+ \beta_{1\ 5\ -5}|LH_2|^5/|H|^5 + \beta_{1\ 6\ -6}|LH_2|^6/|H|^6)^{-1}$$

As fracções molares das espécies complexas podem exprimir-se igualmente em função das constantes globais de formação e das concentrações livres de ligando e protão:

$$\alpha_{1\ 1\ -1} = |MLH_{-1}|/C_M = \beta_{1\ 1\ -1}|M||LH_2|/|H|C_M = \alpha_o\beta_{1\ 1\ -1}|LH_2|/|H|$$

$$\alpha_{1\ 1\ -2} = |MLH_{-2}|/C_M = \alpha_o\ \beta_{1\ 1\ -2}|LH_2|\ /\ |H|^2$$

$$\alpha_{1\ 2\ -2} = |ML_2H_{-2}|/C_M = \alpha_o\ \beta_{1\ 2\ -2}|LH_2|^2/|H|^2 \quad (5)$$

$$\alpha_{1\ 2\ -3} = |ML_2H_{-3}|/C_M = \alpha_o\ \beta_{1\ 2\ -3}|LH_2|^2/|H|^3$$

$$\alpha_{1\ 3\ -3} = |ML_3H_{-3}|/C_M = \alpha_o\ \beta_{1\ 3\ -3}|LH_2|^3/|H|^3$$

$$\alpha_{1\ 4\ -4} = |ML_4H_{-4}|/C_M = \alpha_o\ \beta_{1\ 4\ -4}|LH_2|^4/|H|^4$$

(5) $$\alpha_{1\ 5\ -5} = |ML_5H_{-5}|/C_M = \alpha_o\ \beta_{1\ 5\ -5}|LH_2|^5/|H|^5$$

$$\alpha_{1\ 6\ -6} = |ML_6H_{-6}|/C_M = \alpha_o\ \beta_{1\ 6\ -6}|LH_2|^6/|H|^6$$

Para o cálculo das fracções molares (equações (4) e (5)) das espécies em equilíbrio no sistema Cu(II) - Im elaborou-se um programa para a calculadora Texas TI - 59 acoplada ao respectivo impressor Texas PC 100 A. O referido programa, indicado na tabela 1, efectua o cálculo das fracções molares a partir dos valores das constantes de formação dos complexos, da constante de acidez do ligando (LH_2^+), da concentração do ligando na forma neutra (LH) e da concentração de H^+(aq.)($\beta_{1\ 1\ -1}$, $\beta_{1\ 1\ -2}$, $\beta_{1\ 2\ -2}$, $\beta_{1\ 2\ -3}$, $\beta_{1\ 3\ -3}$, $\beta_{1\ 4\ -4}$, $\beta_{1\ 5\ -5}$, $\beta_{1\ 6\ -6}$, $K_{a_1}^{-1}$, |LH| e $|H^+|$) por esta ordem (resultados típicos na tabela 2).

A partir dos valores das fracções molares calculadas, do modo indicado acima, repetidamente para diversas concentrações de ligando e de protão, estabeleceram-se diagramas de distribuição a pH constante e a pL constante.

TABELA 1

Programa para cálculo das fracções molares das espécies presentes em equilíbrio no sistema Cu(II) - Im, na calculadora Texas TI 59

001	47	CMS	051	02	2	101	11	11	151	43	RCL
002	91	R/S	052	03	3	102	55	÷	152	10	10
003	52	EE	053	69	OP	103	43	RCL	153	45	Y^x
004	42	STO	054	04	04	104	10	10	154	04	4
005	01	01	055	52	EE	105	33	X^2	155	85	+
006	91	R/S	056	43	RCL	106	85	+	156	43	RCL
007	42	STO	057	10	10	107	43	RCL	157	07	07
008	02	02	058	69	OP	108	03	03	158	65	×
009	91	R/S	059	06	06	109	65	×	159	43	RCL
010	42	STO	060	43	RCL	110	43	RCL	160	11	11
011	03	03	061	09	09	111	11	11	161	45	Y^x
012	91	R/S	062	65	×	112	33	X^2	162	05	5
013	42	STO	063	43	RCL	113	55	÷	163	55	÷
014	04	04	064	10	10	114	43	RCL	164	43	RCL
015	91	R/S	065	95	=	115	10	10	165	10	10
016	42	STO	066	65	×	116	33	X^2	166	45	Y^x
017	05	05	067	43	RCL	117	85	+	167	05	5
018	91	R/S	068	00	00	118	43	RCL	168	85	+
019	42	STO	069	95	=	119	04	04	169	43	RCL
020	06	06	070	42	STO	120	65	×	170	08	08
021	91	R/S	071	11	11	121	43	RCL	171	65	×
022	42	STO	072	25	CLR	122	11	11	172	43	RCL
023	07	07	073	02	2	123	33	X^2	173	11	11
024	91	R/S	074	07	7	124	55	÷	174	45	Y^x
025	42	STO	075	02	2	125	43	RCL	175	06	6
026	08	08	076	03	3	126	10	10	176	55	÷
027	91	R/S	077	00	0	127	45	Y^x	177	43	RCL
028	42	STO	078	03	3	128	03	3	178	10	10
029	00	00	079	69	OP	129	85	+	179	45	Y^x
030	76	LBL	080	04	04	130	43	RCL	180	06	6
031	11	A	081	52	EE	131	05	05	181	95	=
032	91	R/S	082	43	RCL	132	65	×	182	35	1/X
033	42	STO	083	11	11	133	43	RCL	183	42	STO
034	09	09	084	69	OP	134	11	11	184	12	12
035	25	CLR	085	06	06	135	45	Y^x	185	65	×
036	02	2	086	01	1	136	03	3	186	43	RCL
037	07	7	087	85	+	137	55	÷	187	01	01
038	02	2	088	43	RCL	138	43	RCL	188	65	×
039	03	3	089	01	01	139	10	10	189	43	RCL
040	69	OP	090	65	×	140	45	Y^x	190	11	11
041	04	04	091	43	RCL	141	03	3	191	55	÷
042	52	EE	092	11	11	142	85	+	192	43	RCL
043	43	RCL	093	55	÷	143	43	RCL	193	10	10
044	09	09	094	43	RCL	144	06	06	194	95	=
045	69	OP	095	10	10	145	65	×	195	42	STO
046	06	06	096	85	+	146	43	RCL	196	13	13
047	91	R/S	097	43	RCL	147	11	11	197	43	RCL
048	42	STO	098	02	02	148	45	Y^x	198	02	02
049	10	10	099	65	×	149	04	4	199	65	×
050	25	CLR	100	43	RCL	150	55	÷	200	43	RCL

TABELA 1 (continuação)

201	12	12	251	43	RCL	301	65	×	351	69	DP
202	65	×	252	11	11	302	43	RCL	352	06	06
203	43	RCL	253	45	Y^x	303	12	12	353	25	CLR
204	11	11	254	03	3	304	65	×	354	01	1
205	55	÷	255	55	÷	305	43	RCL	355	03	3
206	43	RCL	256	43	RCL	306	11	11	356	00	0
207	10	10	257	10	10	307	45	Y^x	357	04	4
208	33	X²	258	45	Y^x	308	06	6	358	69	DP
209	95	=	259	03	3	309	55	÷	359	04	04
210	42	STO	260	95	=	310	43	RCL	360	52	EE
211	14	14	261	42	STO	311	10	10	361	43	RCL
212	43	RCL	262	17	17	312	45	Y^x	362	15	15
213	03	03	263	43	RCL	313	06	6	363	69	DP
214	65	×	264	06	06	314	95	=	364	06	06
215	43	RCL	265	65	×	315	42	STO	365	25	CLR
216	12	12	266	43	RCL	316	20	20	366	01	1
217	65	×	267	12	12	317	25	CLR	367	03	3
218	43	RCL	268	65	×	318	01	1	368	00	0
219	11	11	269	43	RCL	319	03	3	369	05	5
220	33	X²	270	11	11	320	00	0	370	69	DP
221	55	÷	271	45	Y^x	321	01	1	371	04	04
222	43	RCL	272	04	4	322	69	DP	372	52	EE
223	10	10	273	55	÷	323	04	04	373	43	RCL
224	33	X²	274	43	RCL	324	52	EE	374	16	16
225	95	=	275	10	10	325	43	RCL	375	69	DP
226	42	STO	276	45	Y^x	326	12	12	376	06	06
227	15	15	277	04	4	327	69	DP	377	25	CLR
228	43	RCL	278	95	=	328	06	06	378	01	1
229	04	04	279	42	STO	329	25	CLR	379	03	3
230	65	×	280	18	18	330	01	1	380	00	0
231	43	RCL	281	43	RCL	331	03	3	381	06	6
232	12	12	282	07	07	332	00	0	382	69	DP
233	65	×	283	65	×	333	02	2	383	04	04
234	43	RCL	284	43	RCL	334	69	DP	384	52	EE
235	11	11	285	12	12	335	04	04	385	43	RCL
236	33	X²	286	65	×	336	52	EE	386	17	17
237	55	÷	287	43	RCL	337	43	RCL	387	69	DP
238	43	RCL	288	11	11	338	13	13	388	06	06
239	10	10	289	45	Y^x	339	69	DP	389	25	CLR
240	45	Y^x	290	05	5	340	06	06	390	01	1
241	03	3	291	55	÷	341	25	CLR	391	03	3
242	95	=	292	43	RCL	342	01	1	392	00	0
243	42	STO	293	10	10	343	03	3	393	07	7
244	16	16	294	45	Y^x	344	00	0	394	69	DP
245	43	RCL	295	05	5	345	03	3	395	04	04
246	05	05	296	95	=	346	69	DP	396	52	EE
247	65	×	297	42	STO	347	04	04	397	43	RCL
248	43	RCL	298	19	19	348	52	EE	398	18	18
249	12	12	299	43	RCL	349	43	RCL	399	69	DP
250	65	×	300	08	08	350	14	14	400	06	06

TABELA 1 (continuação)

```
401   25 CLR  415   03   3
402   01   1  416   01   1
403   03   3  417   01   1
404   01   1  418   69 DP
405   00   0  419   04   04
406   69 DP   420   52 EE
407   04   04 421   43 RCL
408   52 EE   422   20   20
409   43 RCL  423   69 DP
410   19   19 424   06   06
411   69 DP   425   98 ADV
412   06   06 426   61 GTO
413   25 CLR  427   11   A
414   01   1  428   00   0
               429   00   0
```

TABELA 2

Dados iniciais (valores das constantes globais de formação e de $K_{a_1}^{-1}(LH_2^+)$*), dados pontuais (concentrações de ligando e de protão) e resultados (valores das fracções molares das espécies em equilíbrio).*

```
β1 1 -1  1.4315285-03
β1 1 -2   2.213094-10
β1 2 -2  1.6493013-06
β1 2 -3  2.1183611-14
β1 3 -3  4.5782552-10
β1 4 -4    1.42857-14
β1 5 -5     1.9953-19
β1 6 -6    1.26765-24
K-1a1        1.0046 07
```

```
          1. -03   LH
          1. -07    H
     1.0046-03   LH2
1.1670799-03   A0
1.6783933-02   A1
2.5947386-02   A2
1.9426158-01   A3
2.4950941-02   A4
5.4172652-01   A5
1.6981451-01   A6
 2.382729-02   A7
1.520754-03    A8
```

Apêndice 5

INTERACÇÃO DO CATIÃO METÁLICO COM O ANIÃO NITRATO DO ELECTRÓLITO DE SUPORTE

Neste apêndice discute-se a extensão da influência da formação de complexos (ou de pares iónicos) entre o catião metálico e o anião do electrólito de suporte, anião nitrato (nas determinações experimentais usou-se nitrato de potássio, no ajuste da força iónica a 0,1M), no valor das constantes de formação de complexos dos catiões prata(I), cobre(II) e cádmio (II) com imidazola e derivados.

Os valores publicados para as constantes de formação de pares iónicos entre o anião nitrato e os catiões prata(I), cobre(II) e cádmio(II), em meio aquoso, a 25°C, são escassos e bastantes dispersos. Na realidade, na literatura encontram-se valores de $\log K_{M^{n+}NO_3^-}$ (correspondentes à formação de pares iónicos 1:1, os mais significativos): para catião prata(I), entre -0,29[1] e 0,2[2] a I=0 (corrigida); para catião cádmio(II), entre -0,21[1] e 0,11[1] a I=3M ($NaClO_4$) e ainda 0,2[2] e 0,31[1] a I=0 (corrigida); para catião cobre(II) a literatura sobre complexos deste tipo é praticamente inexistente.

Nestas condições é impossível avaliar, com exactidão, a extensão da interferência do anião nitrato nos valores das constantes de formação dos complexos estudados. No entanto, cálculos efectuados com base nos valores de $\log K_{M^{n+}NO_3^-}$ publicados (M=Ag(I) e Cd(II)) permitiram conhecer a ordem de grandeza da extensão da referida interferência, como se depreende da discussão que se segue.

O problema deve ser analisado de dois modos distintos, conforme a técnica experimental utilizada na determinação das constantes de formação dos complexos: a) medição da concentração livre de catião metálico (E.S.Is); e b) medição da concentração livre de catião hidrogénio (eléctrodo de vidro). Quando a determinação das constantes de formação se baseia na medição simultânea das concentrações livres dos catiões metálicos e hidrogénio, o problema enquadra-se na situação b).

Medição da Concentração de Catião Metálico Livre

Quando a determinação de constantes de formação de complexos foi efectuada a partir da medição experimental da concentração de catião metálico livre, com E.S.Is, os efeitos da interferência de anião nitrato são eliminados através da calibração do eléctrodo.

Com efeito, verificou-se, por cálculo, que a formação de pares iónicos $M^{n+}NO_3^-$ provoca uma alteração no valor do $E^{0'}$ da recta de calibração do eléctrodo (estabelecido do modo descrito em 4.1.4.) de cerca de 2 a 4 mv (para valores de log K_{MNO_3} entre -0,3 e 0,2, intervalo que abrange todos os dados da literatura). Como os valores do declive, s, e do coeficiente de correlação, R, são, nas condições experimentais usadas, praticamente iguais na presença e na ausência da formação de pares iónicos, pode concluir-se que a calibração diária do eléctrodo selectivo do catião metálico em questão permite eliminar a interferência do anião nitrato (simultâneamente com a determinação do potencial formal do eléctrodo, $E^{0'}$, e do declive, s).

Medição da Concentração de Catião Hidrogénio Livre

Se as determinações das constantes de formação de complexos são efectuadas com base em medições da concentração de catião hidrogénio em solução, a situação é complemente distinta da anterior, visto que a calibração do eléctrodo de vidro não elimina a interferência de anião nitrato.

Neste caso procedeu-se ao cálculo de um factor que permite corrigir o valor de uma dada constante de formação determinada a força iónica 0,1M, em nitrato de potássio para o valor que a referida constante deveria ter, à mesma força iónica, mas na ausência da interferência do anião nitrato[3].

Verificou-se que, tanto para os complexos de catião prata(I) como para os complexos de catião cádmio(II), o referido factor de correcção toma valores entre 0,06 e 0,02 unidades logarítmicas, conforme se considera para log $K_{M^{n+}NO_3^-}$ os valores máximo (0,2[2] para Ag(I) e 0,31[1] para Cd(II)) e mínimo (-0,29[1] para Ag(I) e -0,21[1] para Cd(II)) respectivamente. Estes valores do factor de correcção são inferiores à dispersão dos resultados obtidos para uma dada constante de equilíbrio (log K_{ML}) em diferentes ensaios (como se pode verificar nas tabelas de resultados típicos apresentadas na secção 2) pelo que se considerou que a correcção não era significativa.

Conclusões

Os resultados obtidos permitem concluir que, nas condições experimentais usadas, o anião nitrado não afecta significativamente o valor das constantes de formação determinadas.

Contudo, convêm frisar que as constantes de formação dos complexos determinados nesta tese se referem à força iónica 0,1M em nitrato de potássio, admitindo-se que o seu valor possa ser ligeiramente diferente se o ajuste de força iónica, ao mesmo valor, for efectuado com outro electrólito de suporte.

Bibliografia

1 - Sillen e Martell (Ed.), "Stability constants of metal-ion complexes", Special Publication nº 17, The Chemical Society, London, 1964.

2 - Sillen e Martell (Ed.), "Stability constants of metal-ion complexes, Supplement nº 1", Special Publication nº 25, The Chemical Society, London, 1971.

3 - Frausto da Silva, Rev. Port. Quím., 7, 230(1965).

Apêndice 6

DETERMINAÇÃO DE POTENCIAIS DE JUNÇÃO RESIDUAIS

Neste apêndice, após se descrever brevemente o método utilizado, apresentam-se os resultados obtidos na determinação dos potenciais de junção residuais (dependentes do pH), nas condições experimentais em que o trabalho foi realizado. Esta determinação permitiu concluir que esta componente do potencial de junção podia ser ignorada nas condições experimentais usadas.

1 - Resumo do método

Numa determinação potenciométrica, a força iónica constante, quando a concentração de catião hidrogénio (ou de anião hidróxido) em solução for bastante elevada, o potencial de junção líquida do eléctrodo de referência varia com a concentração destes iões, devido à sua elevada mobilidade relativamente à dos restantes componentes da solução.

A parcela de potencial de junção líquida que depende do pH da solução (potencial de junção residual, ΔE_j) varia linearmente com a concentração de catião hidrogénio (em meio ácido: $\Delta E_j = x \cdot |H^+|$) ou com a concentração de anião hidróxido (em meio alcalino: $\Delta E'_j = x' \cdot |OH^-|$) e pode ser calculada, em cada situação particular, a partir de medições de potencial com um eléctrodo de vidro pelo modo a seguir descrito[1].

Para meio ácido, a representação gráfica da função

$$(1) \qquad E - s \log |H^+| = f(|H^+|)$$

permite calcular o modo como E_j varia com $|H^+|$. Na ausência de potencial de junção residual (E_j = constante) a equação (1) é representada por uma recta paralela ao eixo das abcissas, mas se ele está presente, $\Delta E_j = x \cdot |H^+|$, a referida função é uma recta com declive x ($\neq 0$).

Semelhantemente, em meio alcalino, a representação gráfica da função:

(2) $E - s \log |OH^-| = f' (|OH^-|)$

permite obter o potencial de junção residual, $\Delta E'_j = x' \cdot |OH^-|$

2 - Resultados típicos (meio ácido)

Parte experimental. Fizeram-se medições de f.e.m. com um elétrodo de vidro Philips GAH 110 e um elétrodo de referência ORION 90-02-00 em solução de ácido nítrico 10^{-3}M - 10^{-1}M, a força iónica 10^{-1}M, ajustada com nitrato de potássio.

Cálculos. Com base na representação gráfica da função (1) (figura), calculou-se, por regressão linear[2], o valor do respectivo declive, x, no intervalo de concentrações de catião hidrogénio a que corresponde um valor de x diferente de zero (tabela).

Obteve-se $x = - 148,5$ mV mol^{-1} dm^3

3 - Conclusões

A figura (e o valor de x) confirmam que o potencial de junção residual, $\Delta E_j = - 148,5 \cdot |H^+|$, é desprezável nas condições experimentais em que foram efectuados os estudos de equilíbrio químico neste trabalho (pH 6 - 10).

A idêntica conclusão se chegou relativamente a $\Delta E'_j = x' \cdot |OH^-|$. Neste caso, o potencial de junção residual só se torna significativo para $|OH^-|$ superiores a $1,8 \cdot 10^{-2}$M.

Bibliografia

1 - Rossotti, Talanta, 21, 809(1974)

2 - Texas Instruments, "TI programmable 58/59, Personal Programming" pág. V-35

Tabela

Cálculo dos potenciais de junção residuais, em meio ácido. Determinação do valor de x *(equação (3)) por regreção linear.*

REGRESSAO LINEAR

DADOS

1.5-02
3.545 02
2.-02
3.536 02
2.5-02
3.525 02
3.-02
3.513 02
5.-02
3.483 02
1.-01
3.417 02

COEF. CORRELACAO

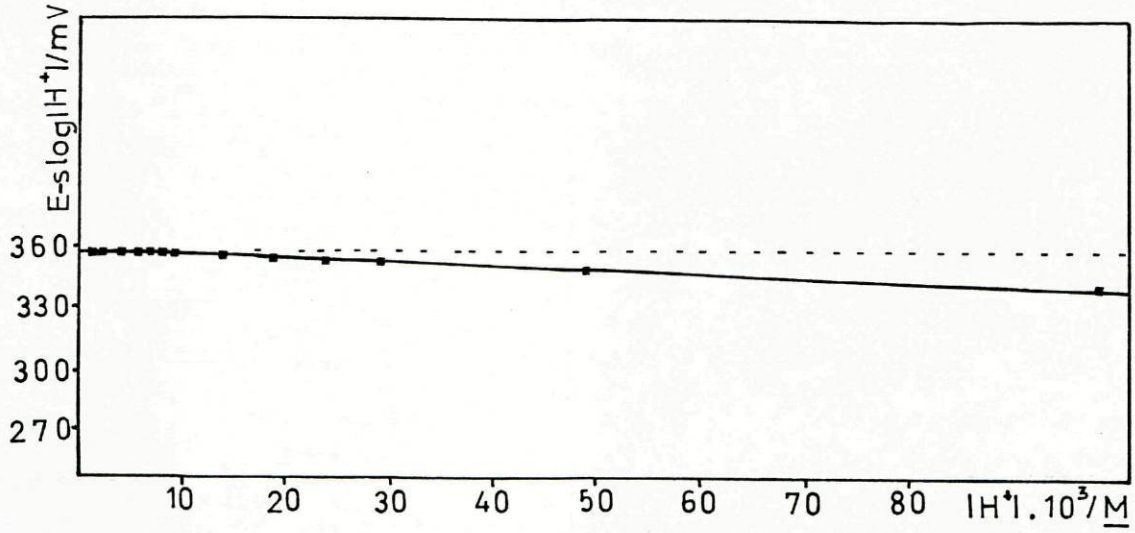
-.9957972364

SLOPE

-148.5 ← x

EZERO

356.3



Representação gráfica da função $E - s \log |H^+| = f|H^+|$

Apêndice 7

CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE CATIÃO HIDROGÉNIO NAS SOLUÇÕES TAMPÃO UTILIZADAS (FORÇA IÓNICA 0,1M)

Neste apêndice descreve-se brevemente o processo usado para obtenção da concentração de catião hidrogénio nas soluções tampão com força iónica ajustada a 0,1M, utilizadas na calibração dos eléctrodos de vidro (ver 4.1.2). Conjuntamente apresentam-se os cálculos efectuados e os resultados obtidos.

1 - Processo de Cálculo

A equação:

(1) $$pa_X = pX - \log f_X$$

permite calcular a concentração livre do ião X, numa dada solução, desde que sejam conhecidos os valores da actividade, a_X, e do factor de actividade, f_X, desse ião na solução em questão.

As soluções tampão utilizadas (com excepção da de diidrogenofosfato de potássio 0,025 m / hidrogenofosfato de sódio 0,025 m) não são estritamente tampões N.B.S., porque se procedeu ao ajuste de força iónica a 0,1M, com nitrato de potássio, pelo que, na equação (1), não se podem usar os valores tabelados[1] de pa_H em função da temperatura para estes últimos tampões.

Com base em valores de literatura sobre a variação de pa_H com a força iónica para os tampões de borax 0,01M [2] e de hidrogenoftalato de potássio 0,05M [3], pode-se obter, mediante algumas aproximações, valores corrigidos para pa_H, a 25°C, dos tampões com força iónica ajustada que foram usados.

Para o factor de actividade do catião hidrogénio, a 25°C e força iónica 0,1M, usou-se o valor de Kielland[4], $f_H = 0,83$.

Para os cálculos de concentrações livres referentes às determinações a 10°C e 40°C supôs-se que, para cada caso, eram válidas as mesmas correcções nos valores de pa_H que a 25°C e usou-se o mesmo valor de f_H por se ter verificado que a sua variação era desprezável.

2 - Cálculos

Determinações a 25°C

Borax 0,01M. Os únicos dados existentes sobre a variação de pa_H com a força iónica para este tampão são os de Manov et al[2] que estudaram, em células sem potencial de junção líquida, o efeito da adição de cloreto de sódio no pa_H da solução de borax 0,01M, a 25°C (pa_H = 9,180)[1], mas apenas para as forças iónicas 0,03M (Δpa_H = - 0,007), 0,04M (Δpa_H = - 0,014) e 0,07M (Δpa_H = - 0,0035).

A partir destes valores de Δpa_H[2] fez-se a representação gráfica de pa_H em função de força iónica (figura), tendo-se verificado a ocorrência de uma relação linear entre as duas grandezas. Admitiu-se que a mesma correlação seria válida para a força iónica usada neste trabalho, (0,1M ajustada com KNO_3) e calculou-se, por extrapolação, para estas condições, pa_H = 9,124 (Δpa_H = - 0,056) (figura).

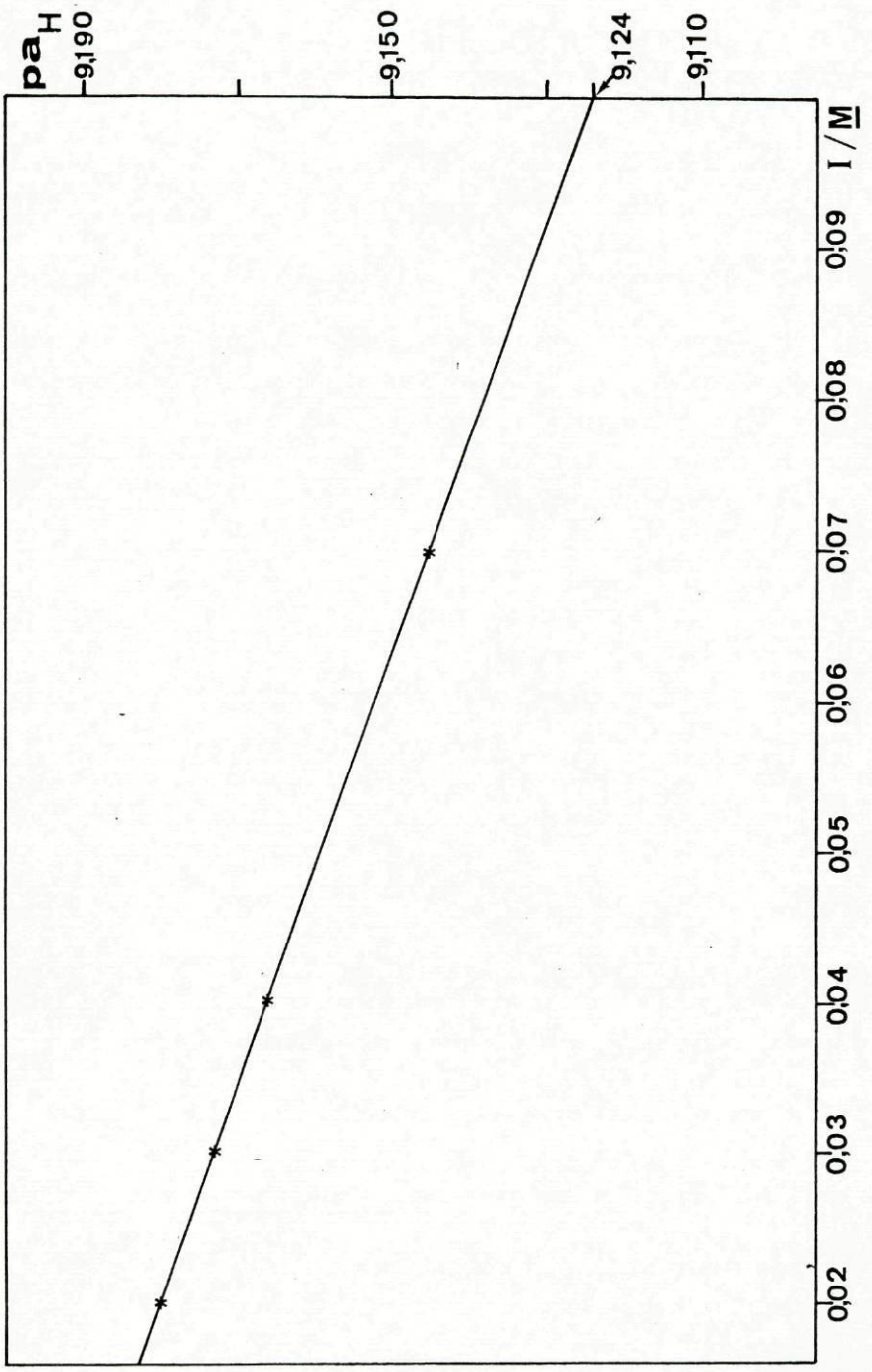
Através da equação (1) calculou-se pH (= - log $|H^+|$) = 9,043.

Diidrogenofosfato de potássio 0,025M / hidrogenofosfato de sódio 0,025M. Usou-se a solução tampão N.B.S. (pa_H = 6,865)[1], uma vez que esta solução apresenta força iónica 0,1M.

Através da equação (1) obteve-se pH = 6,784.

Hidrogenoftalato de potássio 0,05M. Em analogia com o que sucede para o tampão de borax, os únicos valores que existem sobre a variação de pa_H com a força iónica para este tampão são os de Hamer et al[3], que estudaram o efeito da adição de cloreto de potássio no pa_H da solução de hidrogenoftalato 0,05M, a 25°C (pa_H = 4,008)[1], para as forças iónicas 0,06M (Δpa_H = - 0,008), 0,07M (Δpa_H = - 0,019) e 0,1M (Δpa_H = -0,044).

Admitindo que quando a força iónica é fixada por adição de nitrato de potássio estas correcções se mantêm, usou-se o valor de pa_H cor-



Variação de pa_H da solução tampão de bórax 0,1M com a força iônica

respondente a esta última correcção, $pa_H = 3,964$, como valor corrigido e calculou-se, através da equação (1), pH = 3,883.

Determinações a 10°C e 40°C

Não existem dados na literatura sobre variações de actividade de soluções tampão com a força iónica, Δpa_H, e sobre factores de actividade de catião hidrogénio às temperaturas de 10°C e 40°C. Em consequência deste facto, procedeu-se como a seguir se descreve para se obter valores de $|H^+|$ a estas temperaturas para os tampões.

Actividade de catião hidrogénio. Admitiu-se que as correcções, em pa_H, devidas à variação de força iónica não dependiam da temperatura, no intervalo 10°C - 40°C, tendo-se usado, para as medições a 10°C e 40°C, os mesmos valores das correcções que a 25°C.

Factor de actividade do catião hidrogénio. O factor de actividade médio (equação simplificada)[5] é dado por:

$$(2) \qquad \log f_{\pm} = - A (Z_+ Z_-) I^{1/2}$$

em que:

A é uma constante cujo valor depende da temperatura e da constante dieléctrica do meio.

I é a força iónica da solução

$f_{\pm}$ é o coeficiente de actividade iónica médio, definido como $f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-})^{1/\nu}$ para electrólitos que quando solubilizados dão $\nu_+ z_+$ iões de carga z_+ e $\nu_- z_-$ iões de carga z_-.

A constante A tem os seguintes valores em função da temperatura[6]: 10°C, 0,4989; 25°C, 0,5115; 40°C, 0,5262.

Admitindo que o factor de actividade individual segue a mesma lei de variação que o médio, pode-se corrigir o factor de actividade para a temperatura pela expressão*:

$$(3) \qquad \log f_t = \frac{A_t}{A_{25^\circ C}} \log f_{25^\circ C}$$

Realizados os cálculos verificou-se que a correcção era desprezável pelo que se usou, para as medições a 10°C e 40°C, o mesmo valor do factor de actividade que a 25°C.

De referir, a finalizar, que no cálculo de pH foram desprezadas diferenças entre concentrações molares e molais; no entanto, numa análise comparativa das diversas escalas de pH existentes[6] permitiu concluir que tais diferenças não são superiores aos erros experimentais envolvidos nas determinações de pH.

Bibliografia

1 - Bates, "Determination of pH, theory and practice", John Wiley & Sons, 1973, pág. 73.

2 - Manov, DeLollis, Lindvall e Acree, J. Res. Nat. Bur. Stand, 36, 543(1946).

3 - Hamer e Acree, J. Res. Nat. Bur. Stand., 32, 215(1944).

4 - Kielland, J.Amer.Chem. Soc., 59, 1675(1937).

5 - Bockris e Reddy, "Modern Electrochemistry", Vol. 1, Plemum Press, New York, 1970, pág. 209.

6 - Durst, Cali (Colletors), Pure e Appl. Chem., 50, 1485(1978).

---

* Possíveis variações de força iónica, devidas à variação de volume da solução com a temperatura (ver apêndice 10) foram desprezadas, por se verificar que não eram significativas.

Apêndice 8

TESTE DE AUSÊNCIA DE CARBONATO EM SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Neste apêndice apresenta-se o método usado para testar a ausência de carbonato na solução de hidróxido de sódio.

O tratamento, pelo método de Gran[1], dos dados experimentais correspondentes à titulação potenciométrica de uma solução de hidróxido de sódio com ácido forte, permite determinar o ponto final da titulação e, simultaneamente, testar se a solução de hidróxido se encontra isenta de carbonatos. Se não ocorreu carbonatação, não se observa qualquer encurvamento no gráfico de Gran, na vizinhança do ponto de equivalência (zona alcalina)[2].

1 - Linearização da curva de titulação de base forte com ácido forte - - Método de Gran -

Símbolos

C_B - concentração total de base

C_A - concentração total de ácido

V_B - volume inicial de B

v - volume de A adicionado

v_e - volume equivalente de A

$V_T = V_B + v$

Zona alcalina. Antes do ponto de equivalência, a concentração de anião hidróxido em cada pondo da titulação é dada pela equação:

(1) $|OH^-| = (V_B \cdot C_B - \upsilon C_A)/V_T = (\upsilon_e C_A - \upsilon C_A)/V_T = C_A(\upsilon_e - \upsilon)/V_T$

Como $|OH^-| = K_{ag}/|H^+|$, pode escrever-se

(2) $|H^+| = K_{ag}\ V_T/C_A\ (\upsilon_e - \upsilon)$

A concentração de catião hidrogénio está relacionada com o potencial do eléctrodo de vidro (pH) pela equação de Nernst, que pode ser escrita na forma exponencial:

(3) $|H^+| = 10^{(E-E^{o'})/s}$

Por substituição na equação anterior obtem-se:

(4) $10^{(E^{o'}-E)/s} = C_A(\upsilon_e - \upsilon)/K_{ag} \cdot V_T$

A representação gráfica da equação:

(5) $V_T\ 10^{-E/s} = f(\upsilon)$

deverá, portanto, ser uma recta, com declive $10^{-E^{o'}/s}\ C_A/K_{ag}$ e abcissa na origem υ_e.

<u>Zona ácida</u>. Depois do ponto de equivalência, a concentração de ácido em cada ponto de curva de titulação é dada pela equação:

(6) $|H| = (\upsilon C_A - V_B C_B)/V_T = C_A(\upsilon - \upsilon_e)/V_T$

Por razões análogas às invocadas para meio alcalino a equação (6) pode tomar a forma

(7) $10^{(E-E^{o'})/s} = \dfrac{C_A}{V_T}\ (\upsilon - \upsilon_e)$

A representação gráfica de

(8) $\quad V_T\ 10^{E/s} = f(v)$

será, portanto, uma recta com declive $C_A\ 10^{E^{o'}/s}$ e abcissa na origem igual ao volume equivalente, v_e.

2 - Cálculos

O cálculo das funções de Gran $V_T \cdot 10^{-E/s}$ (equação 5) ou $V_T\ 10^{E/s}$ (equação 6) em cada ponto da curva de titulação foi efectuado com uma calculadora Texas TI-59 acoplada ao respectivo impressor Texas PC 100A, por meio de um programa previamente elaborado para esse fim.

Os valores de $V_T\ 10^{\pm E/s}$ e v (equações 5 e 8) obtidos para cada pondo da curva de titulação foram tratados por regressão linear (com a referida calculadora e respectivo programa[3]) com vista ao cálculo do volume equivalente, v_e (na prática, volume final) e do coeficiente de correlação, R. Este último, ao indicar o grau de perfeição nos ajustes, permite verificar se a solução da base está isenta de carbonato.

3 - Resultados típicos

Apresentam-se a seguir, a título exemplificativo, os resultados obtidos num dos ensaios efectuados.

Parte experimental

Composição das soluções: Titulado, 10,00 cm^3 de NaOH(B) ~ $2 \cdot 10^{-2}$ M e 0,872 cm^3 de KNO_3 1M; Titulante, HNO_3(A) 0,1000M.

Declive, s, para o eléctrodo de vidro utilizado: 58,3 mV.

Resultados

Os resultados são indicados nas tabelas 1 e 2.

TABELA 1

Cálculo das funções de Gran

$V_B \rightarrow$ 10.827
$S \rightarrow$ 58.3

E						
$V_T\ 10^{\pm E/S}$	0.058	0.54	1.39	2.33	3.195	4.98
	342.9	335.	310.6	199.8	235.8	253.2
	8288483.7	6335581.9	2597648.3	85176.9	155384.2	348259.2
	0.15	0.643	1.58	2.45	3.46	
	341.5	332.3	299.2	210.2	240.3	
	7908909.3	5746347.6	1681675.7	53529.0	189114.5	
	0.26	0.808	1.75	2.64	3.77	
	339.8	329.4	282.8	220.5	244.1	
	7469430.0	5198190.0	891967.3	81551.5	224505.8	
	0.34	1.01	1.978	2.85	4.21	
	338.5	324.3	208.8	227.8	248.2	
	7146797.4	4323633.3	48848.9	110501.1	271926.2	
	0.438	1.2	1.898	3.03	4.57	
	336.8	318.3	251.9	232.4	250.7	
	6741346.2	3466159.7	266325.4	134260.1	307331.9	

TABELA 2

Determinação do coeficiente de correlação, R e do volume final, v_f.

Zona alcalina

REGRESSAO LINEAR

$v \rightarrow$ DADOS

$V_T\ 10^{-E/S} \rightarrow$

6.43-01
5.746347 06
8.08-01
5.19819 06
1.01 00
4.3236333 06
1.2 00
3.4661597 06
1.39 00
2.5976483 06
1.58 00
1.6816757 06
1.75 00
8.919673 05
1.898 00
2.663254 05
1.978 00
4.88489 03

COEF. CORRELACAO
R -.9994253744
SLOPE
-4436214.8
EZERO
8727946.3
0.
v_f 1.967430939

Zona ácida

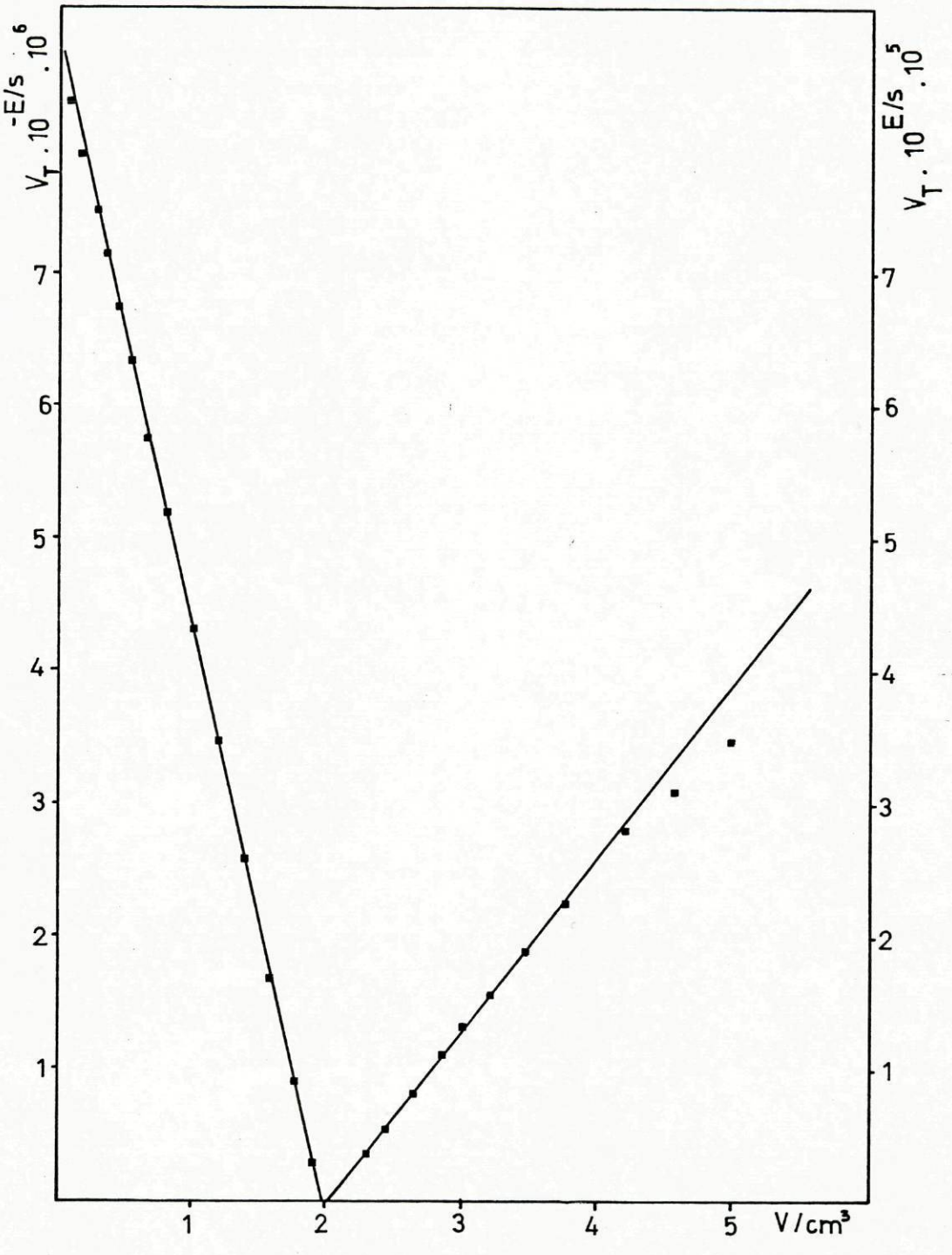
REGRESSAO LINEAR

$v \rightarrow$ DADOS

$V_T\ 10^{E/S} \rightarrow$

2.45 00
5.3529 04
2.64 00
8.155 04
2.85 00
1.105 05
3.03 00
1.3426 05
3.195 00
1.5538 05
3.46 00
1.891 05
3.77 00
2.245 05

COEF. CORRELACAO
R .9991436077
SLOPE
129543.6
EZERO
-260395.3
0.
v_f 2.010097231



Representação gráfica das funções de Gran

Conclusões

De facto, como a representação gráfica da equação de Gran (5) e o valor do coeficiente de correlação, R = 0,99958 evidenciam (zona alcalina) não ocorreu encurvamento significativo da função de Gran, na vizinhança do ponto de equivalência, o que prova que a solução de hidróxido de sódio se encontra isenta de carbonato.

Os desvios de linearidade, patentes na figura, para valores de pH muito elevados (zona alcalina) e muito baixos (zona ácida) são devidos a variação do potencial de junção, ΔEj, provocados pela presença em solução, em concentrações apreciáveis, dos iões OH^- ou H^+, de grande mobilidade iónica (ver apêndice 6).

Bibliografia

1 - Gran, Analyst, 77, 661(1952)

2 - Rossotti e Rossotti, J.Chem.Educ., 42, 375(1965)

3 - Texas Instruments, "TI programmable 58/59, Personal Programming", pág. V-35.

Apêndice 9

AUSÊNCIA DE CONTRIBUIÇÃO DO LIGANDO PARA A FORÇA IÓNICA DAS SOLUÇÕES

No cálculo da força iónica, $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ (c_i é a concentração molar do ião i e z_i a carga iónica do mesmo ião), das soluções utilizadas nos ensaios, desprezou-se sistematicamente as contribuições dos iões provenientes das protólises do ligando, por se verificar que estas não eram significativas.

Neste apêndice, para demonstrar a legitimidade deste modo de proceder, apresentam-se cálculos de força iónica para uma das situações mais desfavoráveis ocorridas no decurso deste trabalho. Trata-se, concretamente, dos ensaios de determinação de constantes de protólise do ligando mais básico, CMIm, $pK_{a_1}(LH_2^+) = 7,56$, quando a concentração de ligando era máxima ($\simeq 10^{-2}$M) e o pH mínimo ($\simeq 9$) (ver tabela 2.2.1).

Cálculos

Dados: $pK_{a_1}(LH_2^+) = 7,56$

$C_{LH} = 10^{-2}$M

$pH = 9$

Nestas condições de meio tem lugar a reacção química traduzida pela equação:

$$LH + H_2O \overset{K_b(LH)}{\rightleftarrows} LH_2^+ + OH^-$$

(1) $\quad K_b(LH) = |LH_2^+| \cdot |OH^-| / |LH|$

(2) $\quad K_b(LH) \cdot K_a(LH_2^+) = K_{ag} = |H^+| \cdot |OH^-|$

Donde:

$$K_a^{-1} = 10^{7,56} = |LH_2^+| / |LH| \cdot |H^+|$$

$$10^{7,56} = |LH_2^+| / (10^{-2} - |LH_2^+|) \cdot 10^{-9}$$

de onde se obtem

$$|LH_2^+| = 3,5 \cdot 10^{-4} \underline{M}$$

Conclusões

Verifica-se, pois, que, nas condições experimentais referidas, as concentrações de LH_2^+ resultante da protonação do ligando CMIm (LH) é igual a $3,5 \cdot 10^{-4} \underline{M}$. Logo a sua presença em solução não altera significativamente a força iónica $0,1 \underline{M}$ assegurada por KNO_3 $0,1 \underline{M}$.

No caso dos equilíbrios de complexação a situação é naturalmente mais complicada devido ao elevado número de espécies iónicas normalmente existentes em solução. No entanto, dado que o ligando se encontra preferencialmente coordenado, a percentagem de ligando na forma protonada (LH_2^+) não contribui também significativamente para a força iónica da solução.

Apêndice 10

CORRECÇÃO DA VARIAÇÃO DE VOLUME DE SOLUÇÕES COM A TEMPERATURA

Todas as soluções foram preparadas à temperatura ambiente. Por este motivo, quando as determinações foram efectuadas a temperaturas bastante afastadas da temperatura ambiente, tornou-se necessário efectuar correcções de volume, de modo a eliminar (ou, pelo menos, minimizar) erros sistemáticos associados às concentrações das espécies em solução.

Neste apêndice descreve-se o processo usado no cálculo das referidas correcções e apresentam-se os resultados a que se chegou.

Processo de cálculo

Admitiu-se que o coeficiente de dilatação cúbica das soluções a ensaiar era idêntico ao da água e que a temperatura ambiente era de 20°C. Nesta base e utilizando os valores tabelados[1] para a densidade da água a diferentes temperaturas (tabela), calculou-se o valor do factor correctivo, a cada temperatura.

Designando por $V(cm^3)$ volume de solução a 20 °C, o volume da solução a T °C é igual a $V \cdot \frac{D_{20\,^{\circ}C}}{D_{t\,^{\circ}C}}$.

TABELA

Densidade da água a diferentes temperaturas

T/ °C	D/gcm^{-3}
10	0,99973
15	0,99913
20	0,99823
25	0,99707
40	0,99224

Resultados

Procedendo do modo descrito anteriormente, obtiveram-se os volumes 0,998 x Vcm^3 a 10°C e 1,006 x Vcm^3 a 40°C (V representa o volume de solução a 20°C). As correcções de volume foram feitas apenas para a solução titulada.

Durante os ensaios o titulante permaneceu à temperatura ambiente e, consequentemente, os volumes adicionados foram medidos a essa temperatura. Contudo não se procedeu à correcção do volume em cada ponto da titulação. Dado que o volume de titulante adicionado não excedeu 5cm^3, o erro cometido procedendo deste modo não foi superior a 1% (relativamente ao volume total da solução).

Nas determinações a 25°C a variação de volume, relativamente à temperatura ambiente, não é significativa, razão pela qual não se fez qualquer correcção.

Bibliografia

1 - Weast (Ed.), "Handbook of Chem. Phys.", 55th, CRS Press, Cleveland, U.S.A., 1974, F11.

Apêndice 11

CÁLCULO DO $\mathcal{R}_{lim}$ NA DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE PROTÓLISE

Neste apêndice apresentam-se, a título exemplificativo, os cálculos efectuados para determinação do $\mathcal{R}_{lim}$ [1] (definido em 4.2.1.3.) num caso particular. Para tal escolheu-se um sistema simples, concretamente acetamida/protão. Em sistemas mais complicados, que envolvam catião metálico/ligando/protão, o número de medições experimentais e, consequentemente, o valor de $\mathcal{R}_{lim}$ são necessariamente maiores do que no caso presente.

SÍMBOLOS

M_X - massa molar da espécie X

m_X - massa de X utilizada na preparação de uma dada solução

LH - acetamida

C_{LH} - concentração analítica de LH (titulado), antes de se iniciar a titulação com vista à determinação das respectivas constantes de protólise.

V_0 - volume inicial de solução titulada (C_{LH})

C_H - concentração analítica da solução de ácido forte (HNO_3 ou HCl) usada na titulação da solução de base forte (NaOH) e na preparação da solução diluída, C'_H, usada como titulante

V_{OH} - volume de solução de OH usado na determinação de C_{OH}

V_H - volume equivalente de H gasto na determinação de C_{OH}

C_{OH} - concentração analítica de solução de NaOH usada como titulante 1

V'_H - volume de solução C_H usada na preparação da solução C'_H

C'_H - Concentração analítica da solução de ácido forte usada como titulante 2

V_1 e V_2 - volumes já adicionados (num ponto médio da titulação) dos titulantes 1 e 2, respectivamente.

C'_{LH} - concentração analítica de LH num ponto médio da titulação

C'_{OH} - concentração analítica de base forte num ponto médio da titulação

C''_{H} - concentração analítica de ácido forte num ponto médio da titulação

DADOS EXPERIMENTAIS

$V_0 = V'_0\ (H_2O) + V''_0\ (KNO_3 1\underline{M}) = (25,00+2,78)\,cm^3 = 27,78 \cdot 10^{-3}\ dm^3$

$\Delta V'_0 = 3 \cdot 10^{-5}\ dm^3$

$\Delta V''_0 = 4 \cdot 10^{-6}\ dm^3$

$M_{LH} = 59,07g$

$m_{LH} = 3,066 \cdot 10^{-1}g$

$\Delta m_{LH} = 2 \cdot 10^{-4}g$

$C_H = 1,000 \cdot 10^{-1}\underline{M}$, preparada a partir de ampola Merck, Titrisol, com 6,301 ± 0,004g de HNO_3, que foi diluida a 1,0000 ± ± 0,0003 dm^3.

$C'_H = 5,000 \cdot 10^{-3}\underline{M}$, preparada por diluição a 1,0000 ± 0,0003 dm^3 de $V'_H = 5,00 \pm 0,02 \cdot 10^{-3}\ dm^3$ de solução C_H.

$C_{OH} = 1,990 \cdot 10^{-2}\underline{M}$, preparada pelo processo descrito no Apêndice 8

$V_{OH} = (10,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}\ dm^3$; $V_H = (1,99 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}\ dm^3$

nº pontos da titulação = 19

$V_1 = (0,320 \pm 0,004) \cdot 10^{-3}\ dm^3$

$V_2 = (2,510 \pm 0,004) \cdot 10^{-3}\ dm^3$

CALCULOS

Soluções a usar como titulantes

Titulante 1: C_{OH}

$$C_{OH} = C_H \cdot V_H / V_{OH}$$

$$\Delta C_{OH}^2 = \frac{1}{V_{OH}^2} \left(\Delta C_H^2 \cdot V_H^2 + C_H^2 \cdot \Delta V_H^2 + C_H^2 V_H^2 \Delta V_{OH}^2 / V_{OH}^2\right)$$

Substituindo os símbolos pelos respectivos valores numéricos, obtém-se:

$$\Delta C_{OH} = 2 \cdot 10^{-4} \underline{M}$$

Titulante 2: C'_H

I Parte: Solução C_H

$$C_H = m_{HNO_3} / M_{HNO_3} \cdot V_{balão} = 1{,}000 \cdot 10^{-1} \underline{M}$$

$$\Delta C_H^2 = \frac{1}{M_{HNO_3}^2 \cdot V_{balão}^2} \cdot \left(\Delta m_{HNO_3}^2 + m_{HNO_3}^2 \cdot \Delta V_{balão}^2 / V_{balão}^2\right)$$

$$\Delta C_H = 2 \cdot 10^{-4} \underline{M}$$

II Parte: Solução C'_H

$$C'_H = C_H \cdot V'_H / V_{balão} = 5{,}000 \cdot 10^{-3} \underline{M}$$

$$\Delta C'^2_H = 1 / V_{balão}^2 \left(\Delta C_H^2 \cdot V'^2_H + C_H^2 \cdot \Delta V'^2_H + C_H^2 V'^2_H \Delta V_{balão}^2 / V_{balão}^2\right)$$

$$\Delta C'_H = 2 \cdot 10^{-6} \underline{M}$$

Titulação

Titulante 1

$$C'_{OH} = C_{OH}\, V_1 \,/\, (V_0 + V_1 + V_2)$$

$$= 2{,}080 \cdot 10^{-4}\,\underline{M}$$

$$\Delta C'^{2}_{OH} = \frac{1}{(V_0 + V_1 + V_2)^2}\left[\Delta C^2_{OH} V_1^2 + C^2_{OH}\Delta V_1^2 + \frac{C^2_{OH}\cdot V_1^2 \cdot (\Delta V_0^2 + \Delta V_1^2 + V_2^2)}{(V_0+V_1+V_2)^2}\right]$$

$$\Delta C'_{OH} = 3 \cdot 10^{-6}\,\underline{M}$$

Titulante 2

$$C''_H = V_2 \cdot C'_H \,/\, (V_0+V_1+V_2)$$

$$= 4{,}100 \cdot 10^{-4}\,\underline{M}$$

$\Delta C''_H = 8 \cdot 10^{-7}\,\underline{M}$ (*calculada através de uma equação de propagação dos erros semelhante à apresentada para titulante 1*)

Titulado C'_{LH}

$$C'_{LH} = m_{LH}/M_{LH} \cdot (V_0+V_1+V_2)$$

$$= 1{,}696 \cdot 10^{-1}\,\underline{M}$$

$$\Delta C'^{2}_{LH} = \frac{1}{M^2_{LH}\cdot (V_0+V_1+V_2)^2}\left[\Delta m^2_{LH} + \frac{m^2_{LH}\,(\Delta V_0^2+\Delta V_1^2+\Delta V_2^2)}{M^2_{LH}\,(V_0+V_1+V_2)^2}\right]$$

$$\Delta C'_{LH} = 2 \cdot 10^{-4}\,\underline{M}$$

O $\mathcal{R}_{lim}$ *foi calculado admitindo que o erro experimental é, em todos os pontos, aproximadamente igual ao erro cometido num ponto intermédio da titulação.*

Resultado final

$$\mathcal{R}_{lim} = \sqrt{\frac{\sum_i (\varepsilon_i^{obs})^2}{\sum_i (C_i^{obs})^2}} = \sqrt{\frac{19 \cdot (\Delta C'^2_{OH} + \Delta C''^2_{H} + \Delta C'^2_{LH})}{19 \cdot (C'^2_{OH} + C''^2_{H} + C'^2_{LH})}}$$

$$= 0,0012$$

Refira-se que o erro com que se mede o pH em cada ponto é desprezável, dado o intervalo de pH no qual foram feitas as determinações.

Bibliografia

1 - Vacca, Sabatini e Gristina, Cood. Chem. Rev., 8, 45(1972)