

# Propriedades Periódicas Dos Lantanídeos

## 1) Raios atômicos e iônicos e a Contração Lantanídica

Configuração eletrônica geral dos átomos lantanídios:



Gráficos das distribuições de probabilidades radiais dos elétrons 4f, 5s, 5p e 6s:

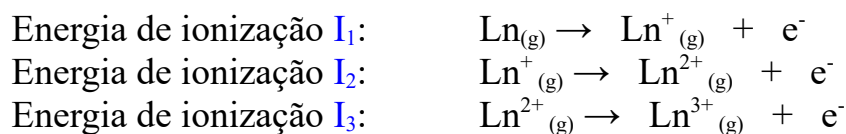
- a) Mostra que os elétrons nos orbitais 4f, que estão sendo preenchidos na série Lantanídica, são mais **internos** que os elétrons nos orbitais 5s, 5p e 6s;
  - b) O **raio** dos átomos ou íons lantanídios são determinados pelos elétrons mais **externos 5s, 5p e 6s**;
  - c) Estes **elétrons 5s, 5p e 6s** são pouco blindados pelos elétrons 4f, pois têm probabilidades não nulas de serem encontrados mais próximos do núcleo que os elétrons 4f => Os elétrons 5s, 5p, e 6s **penetram mais no cerne do átomo** que os elétrons 4f, *mesmo sendo de camadas mais externas (nº quântico n maior)!*
- Portanto, à medida que se caminha na série lantanídica, o **aumento de Z** faz com que estes elétrons mais externos sejam **mais atraídos pelo núcleo** => ocorre **diminuição do raio do átomo ou íon ao longo da série lantanídica** => **Contração Lantanídica**

Raio metálico dos  $\text{Ln}^0$ : ocorre em geral diminuição na série Lantanídica pois apresentam a tendência de formar ligações metálicas  $\text{Ln}^{3+}(\text{e}^-)_3$ ,

**Exceções:** Eu e Yb => Ligações metálicas  $\text{Ln}^{2+}(\text{e}^-)_2$  com **maior raio**

Raio iônico dos  $\text{Ln}^{3+}$ : Os íons  $\text{Ln}^{3+}$  exibem decréscimo sistemático na série Lantanídica

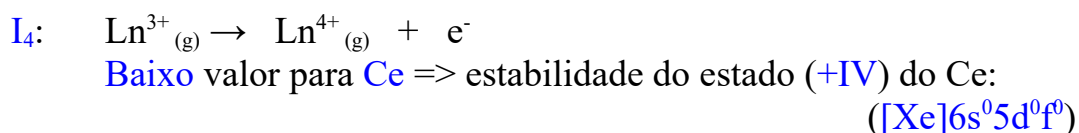
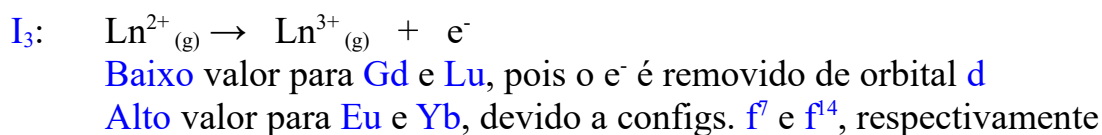
## 2) Energias de ionização e Estados de oxidação dos Ln (Lee, Cotton):



Tendência geral:

$$I_4 > I_3 > I_2 > I_1$$

↑ I na série lantanídica (mas é irregular)



$I_1 + I_2 + I_3$ : Valores baixos para os Ln => O estado de oxidação (+III) é o preferido (+ estável) destes metais;

$\text{Ln}^{2+}$  e  $\text{Ln}^{4+}$  também ocorrem mas são menos estáveis que os  $\text{Ln}^{3+}$   
Est. oxidação altos: ocorrem nos fluoretos e óxidos (ânions duros, pouco polarizáveis)  
Est. oxidação baixos: ocorrem nos brometos e iodetos (ânions moles, polarizáveis)

Os elementos nos estados de oxidação (+II) e (+IV) são formados quando:

- 1) Resulta em config. eletrônica de *gás nobre*, p.ex.  $\text{Ce}^{4+}$  ( $f^0$ );
- 2) Resulta em config. eletrônica com subcamada *f semipreenchida*, p.ex.  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Tb}^{4+}$  ( $f^7$ );
- 3) Resulta em config. eletrônica com subcamada *f totalmente preenchida*, p.ex.  $\text{Yb}^{2+}$  ( $f^{14}$ ).

### 3) Dureza, Pontos de Fusão e Ebulição dos metais Lantanídeos (Cotton):

*Poderia-se prever que:*

Em geral, os lantanídeos têm a tendência a formar *ligações metálicas  $\text{Ln}^{3+}(\text{e})_3$*   
A  $\downarrow$  **Raio** do  $\text{Ln}^{3+}$  na **série Lantanídica** leva a:

$\uparrow$  Atração entre os íons,  
 $\uparrow$  Dureza, Pontos de Fusão e de Ebulição dos metais;  
 $\uparrow$  Condutividade  
na série lantanídica.

Para **Eu** e **Yb**, pode-se prever, pela configuração eletrônica:  
Tendência à formação de *ligações metálicas  $\text{Ln}^{2+}(\text{e})_2$*  e  
**Maiores Raios metálicos** para estes metais leva a:

**Menor** Atração entre os íons,  
**Menores:** Dureza, Pontos de Fusão e de Ebulição;  
**Menor** Condutividade.

Cotton, Figura 3.2: Pontos de ebulição dos metais Ln:

A **tendência geral  $\uparrow$  Pontos de Ebulição** dos metais **não é clara**, devido provavelmente à simplicidade do modelo de ligação metálica considerado, que não considera outros efeitos tais como empacotamento cristalino, teoria de bandas, p.ex..

Mas os **menores PE** para **Eu** e **Yb** são observados claramente na figura.

### 3) Propriedades dos íons Lantanídeos (Lee, pg. 445)

As ligações com os íons Ln são predominantemente *iónicas (atração eletrostática não direcional devido aos orbitais 4f internos)* => as propriedades dependem da relação *carga/raio*

*Carga dos Ln: 3+ em geral*

*Raio dos íons Ln: diminuir pouco na série (contração lantanídica)*

Portanto temos as seguintes propriedades:

- 1) Os íons  $\text{Ln}^{3+}$  apresentam *propriedades muito semelhantes* entre si => *difícil de serem separados*;
- 2) **Hidratação**:  $\text{Lu}^{3+}$  é o *menor* íon (com *> carga/raio*): *+ fortemente hidratado*;
- 3) **Complexos**:  $\text{Lu}^{3+}$  é o *menor* íon (com *> carga/raio*): *+ estável*, ou seja, *Equilíbrio deslocado para a esquerda*:  $[\text{Ln}(\text{B})_n]^{3+} \rightleftharpoons \text{Ln}^{3+} + n \text{B}$   
(B é uma Base de Lewis, p.ex. ânion ou molécula neutra)
- 4) **Hidróxidos**:  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$  são os *maiores* íons (com *menor carga/raio*) => *são + básicos*, ou seja:  
*Equilíbrio deslocado para a direita*:  $\text{Ln}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Ln}^{3+} + 3 \text{OH}^-$

#### **Consequências da Contração Lantanídica:**

Os últimos 4 elementos da série lantanídica (Er, Tm, Yb, Lu) são *menores* que o Y (que está na *2ª série de transição*)

$\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  tem raios *semelhantes* ao do  $\text{Y}^{3+}$  => *propriedades químicas muito semelhantes => difícil separação*

Os elementos da **3ª série de transição** são muito semelhantes em propriedades que os elementos da **2ª série de transição**:

Zr/Hf, Nb/Ta e Mo/W têm tamanhos quase iguais e também são de *difícil separação*

Concluindo: **Devido à Contração Lantanídica**, os elementos da **2ª e 3ª série de transição** são mais semelhantes entre si em propriedades que os elementos da **1ª e 2ª série de transição**

#### 4) Potenciais de Redução (Cotton, pg 19)

Valores dos potenciais de redução  $\text{Ln}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ln}$  (na Tabela 2.7):

São muito semelhantes entre si (entre -2,37 e - 2,29V), com pequenas irregularidades em  $\text{Eu}$  (-1,99V) e  $\text{Yb}$  (-2,22V) :

Estes potenciais de redução dependem de 3 processos:



$\Delta H \approx 600 \text{ kJ/mol}$  para o processo total:  $\text{Ln}^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow \text{Ln}_{(s)}$

La = 608

$\text{Eu} = 712$  .....devido ao alto valor de  $I_3$

Gd = 630

Tm = 613

$\text{Yb} = 644$  .....devido ao alto valor de  $I_3$

Lu = 593

Portanto valores muito negativos para  $E^0$  são esperados para metais reativos e também reflete a *difículdade de se isolar os metais  $\text{Ln}^0$  puros*

Valores dos potenciais de redução  $\text{Ln}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ln}^{2+}$

Refletem a estabilidade do estado de oxidação +2:

Poucos metais têm  $E^0$  medidos, a grande maioria (entre parêntesis) têm  $E^0$  estimados teoricamente

Valores dos potenciais de redução  $\text{Ln}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ln}^{3+}$

$\text{Ce}^{4+}$  é o único íon no estado de oxidação 4+ que provavelmente pode ser encontrado em solução aquosa (os demais tendem a formar  $\text{Ln}^{3+}$ )

## APÊNDICE

### 5) Entalpias de Hidratação dos íons Ln (Cotton, p. 14-15)

$\Delta H$  hidratação: (Tabela 2.4 do Cotton)

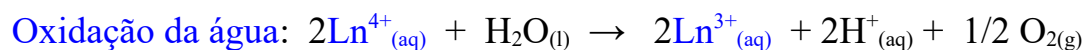
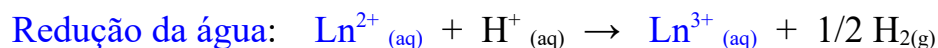
$\text{Ln}^{4+} > \text{Ln}^{3+} > \text{Ln}^{2+}$  : segue o aumento da **densidade de carga do íon Ln** => **aumento** da relação **carga/raio** => aumento da atração eletrostática entre  $\text{Ln} \leftrightarrow \text{OH}_2$

para  $\text{Ln}^{3+}$  : hidratação **aumenta com o Z** do Ln, ou seja, com o **aumento da relação carga/raio** ( carga =+3, raio ↓ na série)

### 6) Entalpias de Formação para alguns compostos de Ln simples (Cotton, p.15):

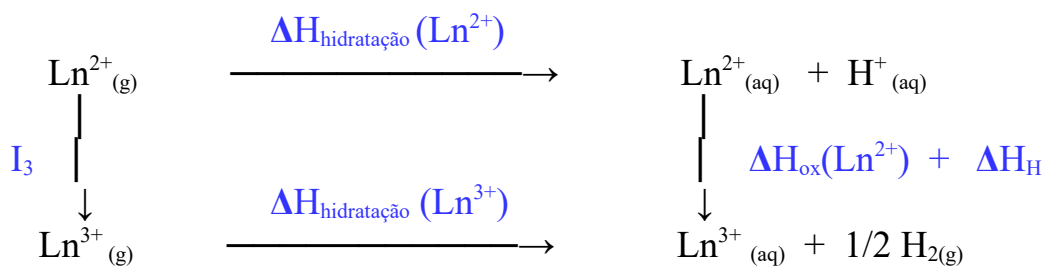
#### 6.a) Estabilidade de Aqua-íons (íons hidratados) (Cotton, p. 18)

$\text{Ln}^{3+}_{(\text{aq})}$  é o íon aquoso **mais estável**, portanto os seguintes processos são favorecidos:



Estabilidade do íon  $\text{Ln}^{2+}$ :

(Abaixo: Fig. 2.6, Cotton, p.18: Oxidação do íon  $\text{Ln}^{2+}_{(\text{aq})}$ )



Lei de Hess:

(Obs:  $\Delta H_H = 439 \text{ kJ/mol}$ )

$$\Delta H_{\text{ox}}(\text{Ln}^{2+}) = I_3 + [\Delta H_{\text{hidratação}}(\text{Ln}^{3+}, \text{aq}) - \Delta H_{\text{hidratação}}(\text{Ln}^{2+}, \text{aq})] - 439 \text{ kJ/mol}$$

Em quais situações os íons  $\text{Ln}^{2+}_{(\text{aq})}$  serão estáveis? (ou seja, quando  $\Delta H_{\text{ox}}(\text{Ln}^{2+})$  é **mais positivo**)?

- Alto valor de  $I_3$  (fator mais importante)

- Tamanho dos íons, pois afetaria as **energias de hidratação** (que são **exotérmicas, -**): As **diferenças** entre os  $\Delta H_{\text{hidratação}}$  seriam **menores (ou menos negativas)** quanto **maior** for o **tamanho dos íons Ln**, que favorece  $\text{Ln}^{2+}_{(\text{aq})}$

Exemplos para  $\text{La}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{2+}$  aplicando a expressão acima e usando:

Tabela 2.2: Energias de ionização

Tabela 2.4:  $\Delta H_{\text{hidratação}}$

e considerando  $\Delta H_{\text{hidratação}}(\text{La}^{2+}_{\text{aq}}) = -1327 \text{ kJ/mol}$

Para  $\text{La}^{2+}$ :

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{ox}}(\text{La}^{2+}) &= I_3 + [\Delta H_{\text{hidratação}}(\text{La}^{3+}, \text{aq}) - \Delta H_{\text{hidratação}}(\text{La}^{2+}, \text{aq})] - 439 \text{ kJ/mol} \\ &= 1850 + [(-3278) - (-1327)] - 439 \\ &= -540 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Para  $\text{Eu}^{2+}$ :

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{ox}}(\text{Eu}^{2+}) &= I_3 + [\Delta H_{\text{hidratação}}(\text{Eu}^{3+}, \text{aq}) - \Delta H_{\text{hidratação}}(\text{Eu}^{2+}, \text{aq})] - 439 \text{ kJ/mol} \\ &= 2404 + [(-3501) - (-1458)] - 439 \\ &= -78 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Conclusões:

$\Delta H_{\text{ox}}(\text{La}^{2+})$  é bem exotérmico  $\Rightarrow \text{La}^{2+}_{(\text{aq})}$  provavelmente **não existe em solução aquosa** (oxida para  $\text{La}^{3+}$ );

$\Delta H_{\text{ox}}(\text{Eu}^{2+})$  é bem menos exotérmico  $\Rightarrow \text{Eu}^{2+}_{(\text{aq})}$  **existe** e tem tempo de vida curto na água apesar de ter um  $\Delta H$  negativo, devido, provavelmente a uma energia de ativação da oxidação  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  ser razoavelmente alta.

## 6.b) Estabilidade de Tetrahaletos (Cotton, p. 15-16)

### *Ciclo de Haber-Born para LaF<sub>3</sub>:*

	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	Processo
$\text{La}_{(s)} \rightarrow \text{La}_{(g)}$	+402	Atomização
$\text{La}_{(g)} \rightarrow \text{La}^{3+}_{(g)} + 3 e^-$	+538+1067+1850	$I_1 + I_2 + I_3$
$3/2 \text{F}_{2(g)} \rightarrow 3 \text{F}_{(g)}$	+252	Atomização
$3 \text{F}_{(g)} + 3 e^- \rightarrow 3 \text{F}^-_{(g)}$	-984	Afin.Elet.x3
$\text{La}^{3+}_{(g)} + 3 \text{F}^-_{(g)} \rightarrow \text{LaF}_3_{(s)}$	-4857	Energia de Rede
<hr/>		
$\text{La}_{(s)} + 3/2 \text{F}_{2(g)} \rightarrow \text{LaF}_3_{(s)}$	-1732 kJ/mol	= Entalpia de formação do LaF <sub>3(s)</sub>

Conclusão: LaF<sub>3</sub> é **estável** pois a **Energia de Rede** sobrepuja as **Energias de Ionização**

### *Por que LaF<sub>4</sub> não existe? (não é estável?)*

$\Delta H_f \text{LaF}_4 = -691 \text{ kJ/mol}$  (da Tabela 2.5, valor teórico)

Supondo a decomposição do LaF<sub>4</sub>:  $\text{LaF}_4 \rightarrow \text{LaF}_3 + 1/2 \text{F}_2$

$$\Delta H_{\text{reação}} = \sum \Delta H(\text{Prod}) - \sum \Delta H(\text{Reag}) = (-1732 + 0) - (-691) = -1041 \text{ kJ/mol}$$

Conclusão: A Energia de Rede para a formação do LaF<sub>3</sub> sobrepuja o  $\Delta H_f$  do LaF<sub>4</sub> => LaF<sub>3</sub> é formado preferencialmente a LaF<sub>4</sub>

### *Por que LaF<sub>2</sub> não existe? (não é estável?)*

Decomposição por desproporcionamento:  $3 \text{LaF}_2 \rightarrow 2 \text{LaF}_3 + \text{La}$

$$\Delta H_{\text{reação}} = [2 \cdot \Delta H(\text{LaF}_3) + 0] - [3 \cdot \Delta H(\text{LaF}_2)] = 2 \cdot (-1732) - 3 \cdot (-831) = -971 \text{ kJ/mol}$$

Conclusão: o  $\Delta H_f \text{LaF}_2 = -831 \text{ kJ/mol}$  é sobrepujado pelo  $\Delta H(\text{LaF}_3)$  => LaF<sub>3</sub> é mais estável que LaF<sub>2</sub>

### *Por que CeF<sub>3</sub> e CeF<sub>4</sub> existem e são isoláveis?*

Fazendo-se os mesmos cálculos do Ciclo de Haber-Born, considerando:

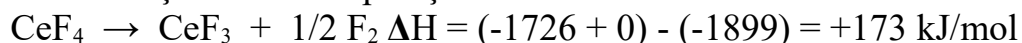
- Energias de Rede (kJ/mol):  $\text{CeF}_3 = -4915$  e  $\text{CeF}_4 = -8391$
- Entalpia de atomização do Ce = 398 kJ/mol (da Tabela 2.6)
- As mesmas entalpias de atomização e afinidade eletrônica do Flúor

Obtêm-se:

$$\Delta H_f(\text{CeF}_3) = -1726 \text{ kJ/mol}$$

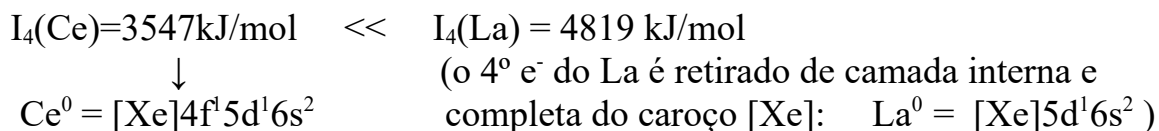
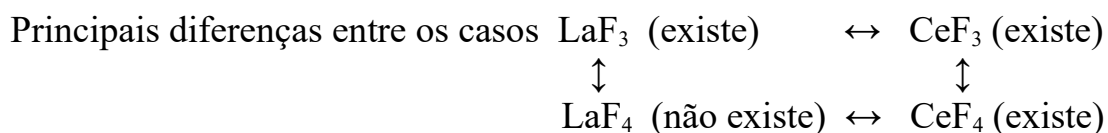
$$\Delta H_f(\text{CeF}_4) = -1899 \text{ kJ/mol, tem-se pequena diferença, menor que para LaF}_n$$

Para a reação de decomposição:



Conclusão: A decomposição do  $\text{CeF}_4$  é mais desfavorável, ou seja,  $\text{CeF}_4$  é estável à temperatura ambiente

Resumindo:

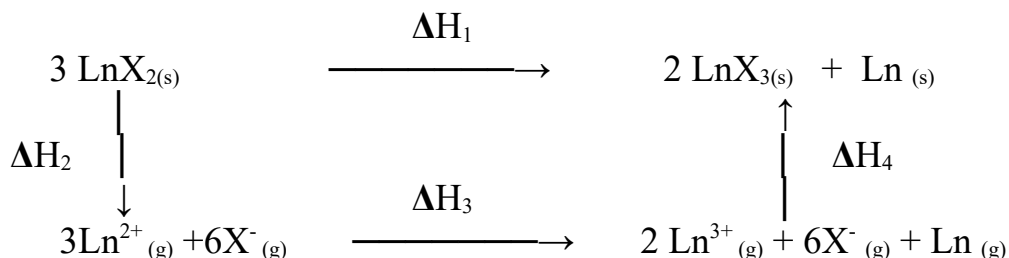


Outros tetrahaletos de Ce, como  $\text{CeCl}_4$ ,  $\text{CeBr}_4$  e  $\text{CeI}_4$  não existem porque  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  não suportam altos estados de oxidação do Ce (pois são mais oxidáveis que  $\text{F}^-$ )

### 6.c) Estabilidade de Dihaletos (Cotton, p. 17)

A estabilidade dos dihaletos de Ln pode ser explicada de modo similar:

Fig. 2.5 (Cotton) : Desproporcionamento dos dihaletos de Ln:



Para  $\text{LnX}_2$  ser estável, a 1ª reação acima deve fornecer um valor mais **positivo** possível para  $\Delta H_1$

Lei de Hess:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_1 = [-3\Delta H_{\text{rede}}(\text{LnX}_2)] + \{2I_3(\text{Ln}) - [I_1(\text{Ln}) + I_2(\text{Ln})]\} + \\
 + [-\Delta H_{\text{atom}}(\text{Ln}) + 2\Delta H_{\text{rede}}(\text{LnX}_3)]
 \end{aligned}$$

Rearranjando:

$$\Delta H_1 = \{2I_3(\text{Ln}) - [I_1(\text{Ln}) + I_2(\text{Ln})]\} + 2\Delta H_{\text{rede}}(\text{LnX}_3) - 3\Delta H_{\text{rede}}(\text{LnX}_2) - \Delta H_{\text{atom}}(\text{Ln})$$

$I(\text{Ln})$ : Altos  $I_3(\text{Ln})$  favorecem a formação de  $\text{LnX}_2$ . Pela Tabela 2.2 do Cotton: Eu, Sm e Yb apresentam as maiores  $I_3$  ;

$\Delta H_{\text{rede}}(\text{x}^-)$ : Tamanho grande do haleto  $\text{X}^-$  reduz a energia de rede de  $\text{LnX}_3$  e  $\text{LnX}_2$ , fazendo com que a diferença seja menor. Favorecimento da formação dos  $\text{LnX}_2$ :  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$  ;

$\Delta H_{\text{atom}}(\text{Ln})$ : Baixas energias de atomização favorecem a formação de  $\text{LnX}_2 \Rightarrow$  Estados de oxidação +2, como no Eu e Yb, favorecem a formação preferencial de  $\text{LnX}_2$ .

Conclusão: Os  $\text{LnX}_2$  provavelmente mais estáveis são (teoricamente):

$\text{LnF}_2$  , para Ln= Sm, Eu, Yb

$\text{LnCl}_2$ , para Ln= Nd, Pm, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb

$\text{LnY}_2$  , com Y= Br, I, para Ln= Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb

Tabela 3.2 do Cotton (pag. 28) traz os dihaletos conhecidos