

SOBRE A APLICABILIDADE DA TERMOGRAVIMETRIA PARA A ESTIMATIVA DE PARÂMETROS TERMOQUÍMICOS DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO: OS ELEMENTOS LANTANÍDICOS

Robson Fernandes de Farias

Departamento de Química - Universidade Federal de Roraima - UFRR - 69310-270 - Boa Vista - Roraima

Recebido em 2/2/99; aceite em 22/2/00

ABOUT THE USE OF THERMOGRAVIMETRIC DATA TO ESTIMATE THERMOCHEMICAL PARAMETERS FOR COORDINATION COMPOUNDS: THE LANTHANIDE ELEMENTS. By using thermochemical data reported for a series of chelates of the type $[Ln(thd)_3]$, thd = 2, 2, 6, 6 - tetramethyl-3,5-heptanedione and Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tm and Yb, empirical correlations were found involving thermochemical parameters (e.g. dissociation enthalpy) and the thermodynamic temperatures of the beginning of thermal degradation of the chelates, t_i . It is shown that t_i values are of capital importance in the study of this all class of coordination compounds. Among others, the empirical equation is obtained: $r^{3+} = (-0,013.Z + 1,36)/0,005$, that relates the lanthanide cation radius (pm) with the atomic number of the element. The remarkable fact is that this equation is achieved by using thermogravimetric and calorimetric parameters. Is also shown that t_i values are related with the P(M) function values, which are very close related with the energy difference, ΔE , between the lowest electronic energy level of the $f^{n+1}s^2$ configuration and the lowest energy level of the $f^{n+1}s^2$ configuration in the neutral gaseous atoms.

Keywords: lanthanides; thermochemistry; thermogravimetry; empirical correlations.

INTRODUÇÃO

No estudo termoquímico de adutos¹ costuma-se determinar os valores dos parâmetros: $\Delta_r H_m^\theta$; entalpia de reação ácido-base em fase condensada, $\Delta_D H_m^\theta$; entalpia de decomposição, $\Delta_M H_m^\theta$; entalpia reticular, $\Delta_g H_m^\theta$; entalpia de reação ácido-base em fase gasosa, $\Delta_r H_m^\theta$; entalpia de formação, em fase condensada e/ou gasosa e finalmente $\langle D \rangle$ (M-L), que se associa a entalpia média de ligação metal-ligante. Estes parâmetros encontram-se associados aos processos abaixo representados, onde MX_m representa um haleto metálico e L é o ligante:

$MX_m(c) + nL(c) = MX_m \cdot nL(c)$; $\Delta_r H_m^\theta$

$MX_m \cdot nL(c) = MX_m(c) + nL(g)$; $\Delta_D H_m^\theta$

$MX_m \cdot nL(c) = MX_m(g) + nL(g)$; $\Delta_M H_m^\theta$

$MX_m \cdot nL(g) = MX_m(g) + nL(g)$; $\Delta_g H_m^\theta$

O valor de $\langle D \rangle$ (M-L) é calculado através da equação: $\langle D \rangle$ (M-L) = $\Delta_g H_m^\theta/n$, onde n é o número de ligantes, e o valor de $\Delta_r H_m^\theta$ pode ser calculado utilizando-se a equação: $\Delta_r H_m^\theta$ (ou $\Delta_g H_m^\theta$) = $\Delta H_f MX_m \cdot nL(c,g) - \Delta H_f MX_m(c,g) - n\Delta H_f L(c,g)$.

O valor de $\Delta_r H_m^\theta$ é determinado calorimetricamente, utilizando-se ciclos termodinâmicos adequados, enquanto os demais parâmetros são calculados utilizando-se o valor de $\Delta_r H_m^\theta$ e os valores das entalpias de sublimação (ou vaporização) e de formação, do ligante e do haleto metálico utilizados.

A termogravimetria tem se firmado como um técnica confiável para o estudo quantitativo da composição química de compostos inorgânicos, desde óxidos^{2,3} a fosfatos lamelares^{4,5}, sendo também utilizada na determinação da força de interação metal-aminoácido⁶.

Com o intuito de obter equações empíricas que possibilitassem a estimativa dos parâmetros termoquímicos anteriormente citados, bem como de estudar, através das técnicas termoanalíticas, o comportamento físico-químico de adutos, foi estabelecida⁷⁻¹⁰ uma série de equações empíricas. As equações correlacionam um

parâmetro termogravimétrico, a saber, a temperatura termodinâmica do início da degradação térmica do aduto, t_i^* , e os parâmetros termoquímicos. Adutos do grupo do zinco ou do arsênio com uma série de ligantes monodentados, cujo átomo doador é o oxigênio, nitrogênio ou enxofre, foram utilizados para o estudo.

A presente publicação tem por objetivo verificar se as correlações estabelecidas entre o valor de t_i e os parâmetros termoquímicos para adutos aplicam-se também a complexos, independentemente da natureza do metal considerado. Neste estudo são utilizados os quelatos do tipo $[Ln(thd)_3]$, onde thd = 2, 2, 6, 6-tetrametil-3,5-heptanodionato, um ligante bidentado, que apresenta o oxigênio como átomo doador e Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tm e Yb. Estes quelatos foram escolhidos por que um amplo estudo termoquímico envolvendo-os já foi efetuado¹¹⁻¹².

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de t_i são 542, 499, 508, 493, 477, 464, 474, 459, 464 e 466 K para os quelatos de La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tm e Yb, respectivamente¹¹, conforme obtido por termogravimetria. Na Figura 1 apresenta-se uma curva dos valores de t_i como função do número atômico para os quelatos estudados.

Como pode ser observado, de um modo geral, t_i diminui com o aumento do número atômico, com ligeiros aumentos observados ao passar-se de Pr para Nd, de Tb para Ho e de Er para Tm. A maior estabilidade térmica do quelato de La pode ser atribuída à configuração do íon La^{3+} , idêntica à do Xe, uma vez que a decomposição térmica homolítica deste quelato: $[La(thd)](g) = Ln(g) + 3tdh\bullet(g)$, levaria à formação de La^0 . Assim, constata-se que os valores de t_i encontram-se efetivamente associados às propriedades intrínsecas de cada quelato.

Os valores de temperatura de fusão para a mesma seqüência de quelatos apontada anteriormente são: 518, 489, 488, 469, 454, 451, 456, 453, 442 e 438 K, respectivamente¹¹. Uma curva de t_{fus} como função de t_i é apresentada na Figura 2.

* Podemos definir t_i como sendo a temperatura em que uma variação de massa de 1% (em relação à massa inicial) possa ser observada na curva TG.

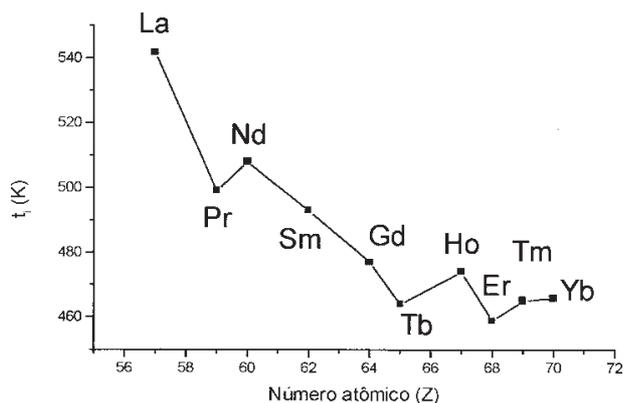


Figura 1. t_i como função do número atômico para os quelatos dos tipos $[Ln(thd)_3]$.

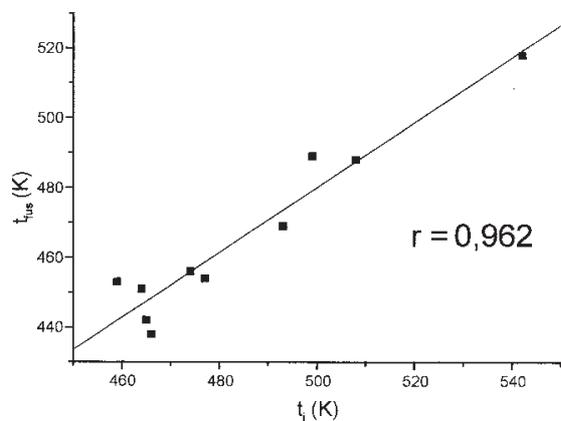


Figura 2. Entalpias de fusão como função dos valores de t_i para os quelatos dos tipos $[Ln(thd)_3]$.

Como pode ser observado, a relação entre as duas grandezas é linear, sendo o coeficiente de correlação r , apresentado na própria curva. A curva obtida fornece a equação:

$$t_{fus} = 0,932 \cdot t_i + 14,0 \quad (1)$$

A relação linear obtida sugere que, no processo de termodegradação dos quelatos, estão envolvidos os mesmos fatores que afetam o valor das forças de interação intermoleculares, e que determinam portanto os valores de t_{fus} .

Os valores da entalpia média de ligação Ln-O para os quelatos de La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tm e Yb são: 280, 265, 251, 234, 268, 267, 253, 254, 235 e 222 kJ mol^{-1} , respectivamente¹¹. Na Figura 3 apresenta-se a curva de $D(Ln-O)$ como função de t_i . Embora a curva obtida não aponte, ao menos aparentemente para a inexistência de alguma correlação entre estes dois parâmetros, na verdade a curva obtida adequa-se à chamada simetria do *W inclinado*¹³, a qual foi proposta como um parâmetro que sistematizasse as propriedades dos elementos lantanídicos e actinídicos. Tal simetria também é verificada na curva de $\langle D \rangle$ (Ln-O) como função do número atômico^{11,12}. Comparando-se as correlações obtidas entre t_i e $\langle D \rangle$ (M-O) para os quelatos aqui considerados com as equações obtidas para adutos do grupo do zinco e do fósforo¹⁰, verifica-se a não existência de similaridades entre os dois conjuntos de correlações.

Um gráfico do tipo W inclinado é também obtido na curva de valores de entalpia de dissociação como função de t_i , conforme apresentado na Figura 4. A entalpia de dissociação homolítica associa-se ao processo: $[Ln(thd)](g) = Ln(g) + 3\text{tdh}\bullet(g)$, apresentando os valores 1679, 1587, 1505, 1405, 1606, 1599, 1516, 1526, 1409 e 1333 kJ mol^{-1} , respectivamente, para

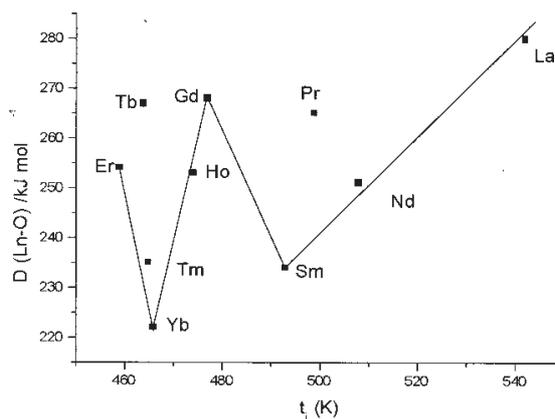


Figura 3. Entalpias de ligação lantanídeo-oxigênio como função de t_i para os quelatos dos tipos $[Ln(thd)_3]$.

a seqüência de quelatos anteriormente apresentada. Assim, demonstra-se uma vez mais que t_i constitui-se numa grandeza de considerável importância, associando-se às várias propriedades dos compostos de coordenação.

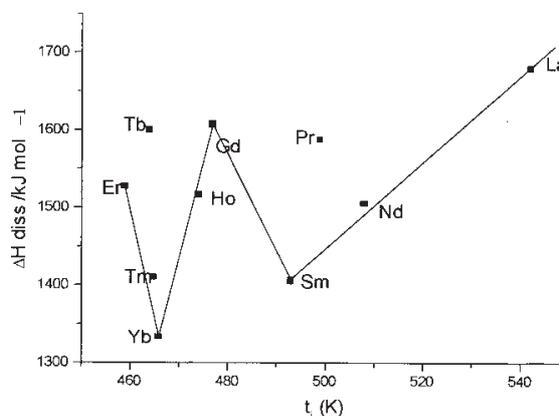


Figura 4. Entalpias de dissociação como função de t_i para os quelatos dos tipos $[Ln(thd)_3]$.

A relação entre t_i e ΔH_{vap}^θ , entalpia envolvida na transição de fase: $Ln(thd)](l) \rightarrow Ln(thd)](g)$, mostra-se linear, conforme ilustrado na Figura 5, fornecendo a equação:

$$\Delta H_{vap}^\theta = 0,912 \cdot t_i - 353 \quad (2)$$

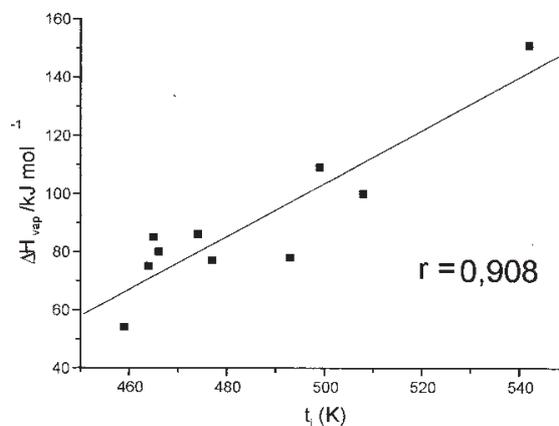


Figura 5. Entalpias de vaporização como função de t_i para os quelatos dos tipos $[Ln(thd)_3]$.

Utilizando-se os valores das entalpias e das temperaturas de vaporização¹¹, as respectivas entropias de vaporização para a sequência de adutos considerada, podem ser calculadas como 0,27; 0,20; 0,18; 0,13; 0,13; 0,13; 0,17; 0,09; 0,16 e 0,16 kJ K⁻¹ mol⁻¹, respectivamente. Estes valores, quando colocados como função dos valores de t_i fornecem o gráfico apresentado na Figura 6, exibindo uma relação apenas aproximadamente linear, obtendo-se a equação:

$$\Delta S_{\text{vap}} = 0,0016 \cdot t_i - 0,63 \quad (3)$$

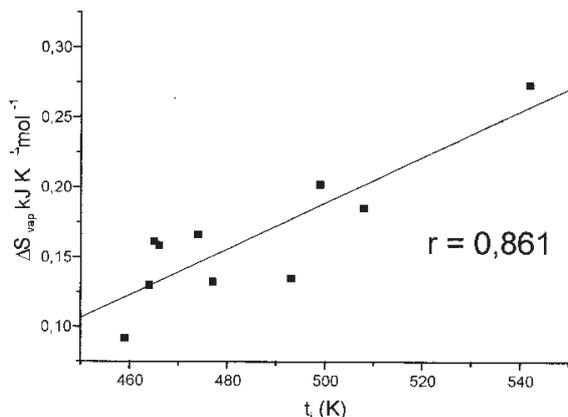


Figura 6. Entropias de vaporização como função de t_i para os quelatos dos tipo $[Ln(thd)_3]$.

A correlação entre os valores de ΔS_{vap} e o raio iônico, conforme mostrado na Figura 7, resulta numa curva linear. Igual procedimento é adotado na Figura 8, onde os valores de ΔS_{vap} são plotados como função do número atômico. A partir destes dois últimos gráficos obtêm-se as equações:

$$\Delta S_{\text{vap}} = 0,005 \cdot (\text{raio}) - 0,37 \quad (4)$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = -0,013 \cdot Z + 0,98 \quad (5)$$

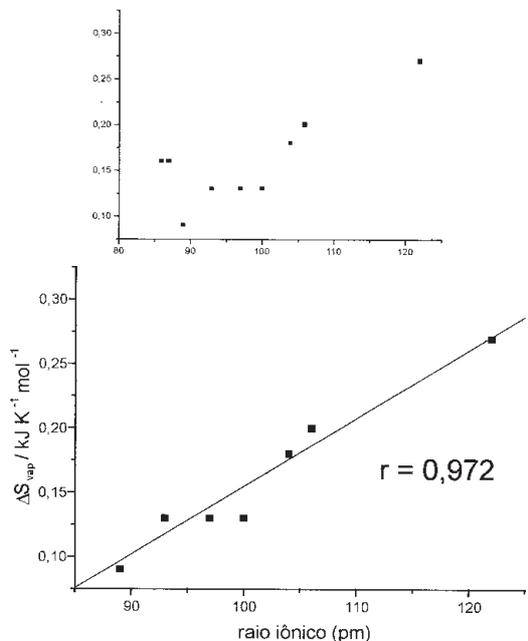


Figura 7. Entropias de vaporização como função do raio iônico para os quelatos dos tipo $[Ln(thd)_3]$. No gráfico maior apresenta-se uma curva em que os valores para Tm e Yb foram excluídos, a fim de se obter a melhor correlação possível. O gráfico menor apresenta os valores para os quelatos envolvendo estes elementos.

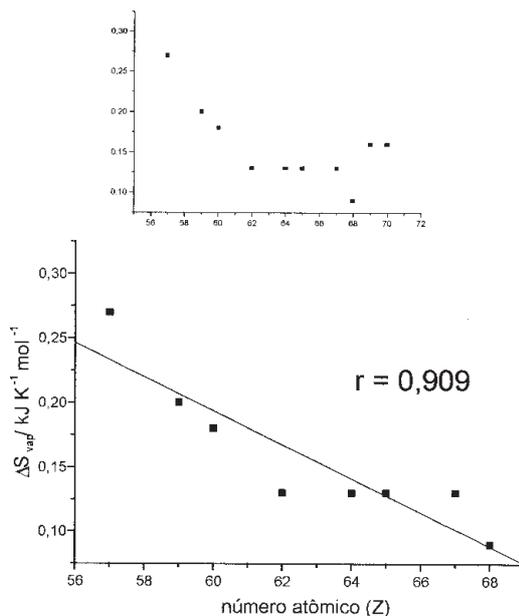


Figura 8. Entropias de vaporização como função do número atômico para os quelatos dos tipo $[Ln(thd)_3]$. No gráfico maior apresenta-se uma curva em que os valores para Tm e Yb foram excluídos, a fim de se obter a melhor correlação possível. O gráfico menor apresenta os valores para os quelatos envolvendo estes elementos.

Igualando as equações (4) e (5) temos:

$$r^{3+} = (-0,013 \cdot Z + 1,36)/0,005 \quad (6)$$

que correlaciona o raio do cátion lantanídico 3+ com o seu número atômico.

A equação (6) termina por constituir-se num teste de consistência, uma vez que Z e r^{3+} são conhecidos, e uma vez que ambos relacionam-se com ΔS_{vap} , que por sua vez se relaciona com t_i . Para La, por exemplo¹⁴, Z = 57 e $r^{3+} = 122,0$ pm. Utilizando-se a equação (6), calcula-se $r^{3+} = 123,2$ pm. A excelente concordância com o valor tabelado demonstra a confiabilidade das realções obtidas a partir dos valores de t_i .

Igualando as equações (3) e (4) temos:

$$r^{3+} = (0,0016 \cdot t_i - 1,01)/0,005 \quad (7)$$

e igualando as equações (3) e (5) temos:

$$t_i = (-0,013 \cdot Z + 1,62)/0,0016 \quad (8)$$

A equação (7) determina que, quanto maior for o valor de t_i , maior será o valor do raio iônico do lantânio considerado, enquanto a equação (8) determina que, quanto maior o valor de Z, menor será o valor de t_i . As conclusões obtidas a partir das duas equações estão em perfeita concordância, uma vez que, para íons de mesma carga, quanto maior o valor de Z, menor o valor do raio iônico.

Ainda como correlações empíricas possíveis, tem-se que, para a sequência de quelatos estudada, os valores de $t_i / \langle D \rangle$ (Ln-O) são: 1,9; 1,9; 2,0; 2,1; 1,8; 1,7; 1,9; 1,8; 2,0 e 2,1, respectivamente, enquanto $t_i / \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_m^{\theta}$ (entalpia de sublimação dos quelatos) assume os valores: 3,5; 3,1; 3,2; 3,3; 2,9; 3,4; 3,6; 3,5; 3,5 e 3,6, respectivamente, para a mesma sequência de quelatos.

Para a sistematização de propriedades termodinâmicas de lantanídeos e actínídeos, além da função do W inclinado¹³, existe ainda a chamada função $P(M)$ ^{16,17}, a qual já foi aplicada com sucesso para a sistematização da interação cátion-ânion em solventes não-aquosos^{18,19}. Esta função inclui a entalpia de sublimação do metal, a entalpia de formação para o íon aquoso e

também a energia resultante da configuração eletrônica dos lantanídeos ou actinídeos, tendo-se mostrado adequada para correlacionar os valores das entalpias de dissolução dos quelatos^{11,12}: $P(M) = \Delta_{cr}^g H_m^\theta(\text{metal}) - \Delta_f H_m^\theta \{(M(III)_{aq})\}$ para $\Delta E(M) < 0$ e $P(M) = \Delta_{cr}^g H_m^\theta(\text{metal}) - \{\Delta_f H_m^\theta(M(III)_{aq})\} + \Delta E(M)$ se $\Delta E(M) > 0$. $\Delta E(M)$ é a diferença de energia do nível eletrônico mais baixo da configuração $f^ns^2d^1$ e a energia mais baixa do nível $f^{n+1}s^2$ nos átomos neutros gasosos¹⁶.

Utilizando os valores de $P(M)$ como iguais a¹¹ 1137,21; 1107,51; 1078,63; 1097,46; 1112,20 e 1104,16 kJ mol⁻¹ para La, Pr, Sm, Ho, Er e Yb, respectivamente, obtém-se os gráficos apresentados nas Figuras 9 e 10. Como pode ser observado, o gráfico dos valores da função $P(M)$ como função de t_i para os grupos selecionados de elementos, resulta numa relação linear, ressaltando mais uma vez a existência de correlação entre t_i e a configuração eletrônica dos elementos considerados. A reta da figura 10 fornece a equação:

$$P(M) = 0,586.t_i + 813 \quad (9)$$

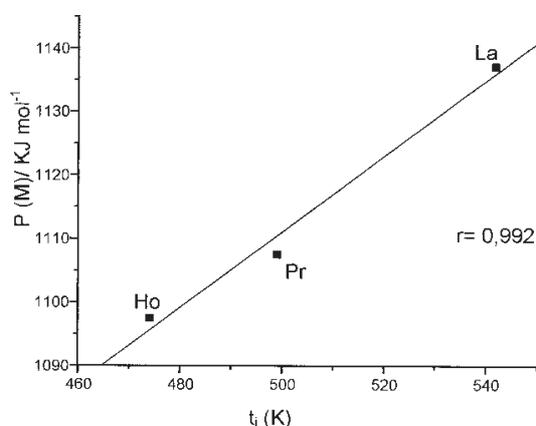


Figura 9. Valores da função $P(M)$ como função de t_i para La, Pr e Ho.

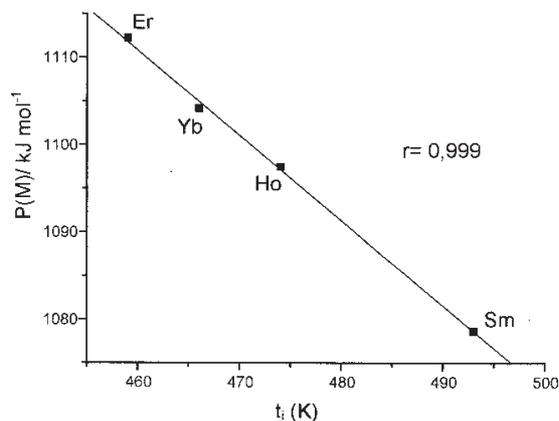


Figura 10. Valores da função $P(M)$ como função de t_i para Sm, Ho, Er e Yb.

Uma vez que $\Delta_{cr}^g H_m^\theta(\text{metal})$ e $\Delta_f H_m^\theta \{(M(III)_{aq})\}$ têm valores conhecidos para lantanídeos e actinídeos, pode-se facilmente estimar os valores de ΔE a partir de t_i .

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem concluir

que o parâmetro t_i , obtido por termogravimetria, apresenta correlações com vários outros parâmetros termoquímicos e, por consequência, como demonstrado pela utilização das funções $P(M)$ e W inclinado, com as configurações eletrônicas dos elementos lantanídicos considerados. Assim, demonstra-se que t_i constituindo-se em grandeza de significativa importância quando do estudo químico não apenas de adutos⁷⁻¹⁰, mas também de complexos, ou mais especificamente quelatos, como estudados no presente trabalho.

Tendo em vista que, em função das características inerentes à própria técnica termogravimétrica, um erro de $\pm 5\%$ pode ser admitido¹⁵ na determinação dos valores de t_i , e também que os parâmetros termoquímicos considerados para correlação (entalpias de vaporização, de dissociação, etc.) apresentam desvios positivos ou negativos nos seus valores¹² (não apresentados aqui por questão de simplicidade), pode-se considerar que as correlações obtidas, lineares ou do tipo W inclinado, são bastante satisfatórias. O fato das curvas de ΔS_{vap} como função do número atômico e do raio iônico apresentarem coeficientes de correlação superiores ao obtido quando ΔS_{vap} é considerado como função de t_i , reforça esta argumentação.

As equações (4)–(9) são prova quantitativa de que, a partir dos valores de t_i para os respectivos quelatos, importantes correlações podem ser estabelecidas entre o comportamento térmico e a configuração eletrônica dos elementos lantanídicos, podendo-se utilizar t_i para a estimativa dos valores de $\Delta E(M)$, a saber, a diferença de energia entre o nível de energia eletrônica mais baixo da configuração $f^ns^2d^1$ e a energia mais baixa do nível $f^{n+1}s^2$ nos átomos neutros gasosos.

REFERÊNCIAS

1. Farias, R. F. de; Oliveira, O. A. de; Medeiros, J. V. de; Airolidi, C.; *Thermochim. Acta* **1999**, 328, 241.
2. Farias, R. F. de; Airolidi, C.; *J. Therm. Anal.* **1998**, 53, 751.
3. Farias, R. F. de; Souza, J. M. de; Melo, J. V. de; Airolidi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 212, 123.
4. Farias, R. F. de; Nunes, L. M.; Airolidi, C.; *J. Therm. Anal.* **2000**, 60, 517.
5. Nunes, L. M.; Airolidi, C.; Farias, R. F. de; *J. Solid State Chem.* **1999**, 145, 649.
6. Farias, R. F. de; Scatena Jr., H.; Airolidi, C.; *J. Inorg. Biochem.* **1999**, 73, 253.
7. Farias, R. F. de; *An. Assoc. Bras. Quim.* **1997**, 46, 172.
8. Farias, R. F. de; *Quim. Nova* **1997**, 20, 478.
9. Farias, R. F. de; *Quim. Nova* **1998**, 21, 437.
10. Farias, R. F. de; *Quim. Nova* **1999**, 22, 316.
11. Santos, L. de S. Jr.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, Unicamp, 1992.
12. Santos, L. de S. Jr.; Petrucelli, G. P.; Airolidi, C.; *Polyhedron* **1999**, 18, 969.
13. Sinha, S. P.; *Physica* **1980**, 102 B, 25.
14. Mingos, D. M. P.; *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1998.
15. Wendlandt, W. WM.; *Chemical Analysis*, vol. 19, Thermal Analysis, John Wiley & Sons, New York, 1996.
16. Nugent, L. J.; Burnett, J. L.; Morss, L. R.; *J. Chem. Thermodyn.* **1973**, 5, 665.
17. David, F.; Samhoon, K.; Guillaumont, R.; Edelstein, R.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40, 69.
18. Volpe, P. L. O.; Airolidi, C.; Chagas, A. P.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, 42, 1321.
19. Airolidi, C.; Volpe, P. L. O.; Chagas, A. P.; *Polyhedron* **1982**, 1, 49.