

Universidad Nacional Autónoma de México

Capítulo Sistema Físico

Sistema Físico

Braulio Joel Rojas Mayoral

Junio de 2013

Índice

1. Lantánidos	1
2. Molécula de Agua	3
3. Hidratación de Iones	4
4. Mecanismo de Intercambio	5

1. Lantánidos

Los minerales de los lantánidos se analizaron a mediados del siglo XIX. Por ejemplo, el químico finlandés Johan Gadolin, en 1794, descubrió un nuevo óxido metálico (o *tierra*) en un mineral obtenido de la cantera de Ytterby, cerca de Estocolmo, Suecia. Como la nueva tierra era mucho menos común que otras como la sílice, caliza y magnesia, se le dio el nombre de *tierra rara*. Quince años después se obtuvo el elemento iterbio (Yb). El químico sueco Carl Gustav Mosander descubrió las tierras raras lantano (La), erbio (Er), terbio (Tb) y didimio¹. Lecoq de Boisbaudran descubrió el samario (Sm), en 1879, y el disprocio (Dy) en 1886. En 1878, Cleve descubrió otros dos: holmio (Ho) y tulio (Tm). Hacia 1907, cuando el químico francés Georges Urbain descubrió la tierra rara lutecio (Lu), se había descubierto ya un total de catorce de tales elementos (Asimov, 2010).

Los lantánidos se caracterizan por la ocupación gradual del subnivel $4f$. Las energías relativas de los orbitales nd y $(n-1)f$ son muy similares y sensibles a la ocupación de dichos orbitales por lo cual, la configuración electrónica de los átomos neutros muestran ciertas irregularidades, las configuraciones de los átomos de lantano, cerio y gadolinio colocan un electrón en el orbital $5d$ sin haber llenado la capa $4f$, como sugiere el diagrama de Moeller. La tabla 1 muestra las configuraciones electrónicas de todos los elementos de la serie de los lantánidos.

Desde el punto de vista químico los elementos de las tierras raras son usualmente trivalentes, menos frecuentes bivalentes o tetravalentes. Tanto Eu^{2+} e Yb^{2+} son las especies con carga $2+$ más estables. Estos iones están estabilizados por las configuraciones $4f^7$ y $4f^{14}$ que gozan de especial estabilidad de

¹Cuarenta años después, en 1885, el químico austriaco Carl Auer encontró que el didimio era una mezcla de dos elementos, praseodimio (Pr) y neodimio (Nd).

Tabla 1: Configuraciones electrónicas de los lantánidos, [Xe] corresponde a la configuración electrónica del Xenón $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$.

Ln	Gas Noble	Subconfiguración
La	[Xe]	$5d^1 6s^2$
Ce	[Xe]	$4f^1 5d^1 6s^2$
Pr	[Xe]	$4f^3 6s^2$
Nd	[Xe]	$4f^4 6s^2$
Pm	[Xe]	$4f^5 6s^2$
Sm	[Xe]	$4f^6 6s^2$
Eu	[Xe]	$4f^7 6s^2$
Gd	[Xe]	$4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	[Xe]	$4f^9 6s^2$
Dy	[Xe]	$4f^{10} 6s^2$
Ho	[Xe]	$4f^{11} 6s^2$
Er	[Xe]	$4f^{12} 6s^2$
Tm	[Xe]	$4f^{13} 6s^2$
Yb	[Xe]	$4f^{14} 6s^2$
Lu	[Xe]	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

los subniveles llenos y semillenos (provenientes de la energía de intercambio). Otros lantánidos forman compuestos Ln(II), los cuales son estables como sólidos y hay pruebas de que es posible hacer que todos los lantánidos formen cationes divalentes estables en una red cristalina que los contenga (Huheey, 1981). Los estados de oxidación superiores son poco frecuentes en los lantánidos. El cerio forma una especie estable $4+$, la cual es un agente oxidante muy fuerte en solución acuosa aunque la reacción con el agua es lo suficientemente lenta como para permitir su existencia (Huheey, 1981); terbio también presenta un estado de oxidación $4+$ estable. En general, las subconfiguraciones correspondientes a los diferentes iones de los lantánidos en moléculas $4f^n$ ($n = 0 - 14$ para La-Lu), $4f^{n+1}$ ($n = 0 - 13$, para La-Yb) o $4f^{n-1}$ ($n = 1 - 14$ para Ce-Lu), para iones trivalentes, divalentes y tetravalentes, respectivamente.

Las energías orbitales de los cálculos de todos los electrones HF sugiere que los orbitales $4f$ estén en el espacio de valencia, sin embargo su extensión espacial sugiere que ellos pueden ser agregados al carozo (Dolg *et al.*, 1989). Por ejemplo, los valores de expectación de la posición, $\langle r \rangle$ de los orbitales $4f$, para el átomo Ce y su ion Ce^+ , son modificados menor de un 1% para diferentes configuraciones de valencia. Aunque los orbitales $4f$ forman una capa abierta ellos tienen un comportamiento de como de carozo, y los orbitales $5d$ y $6s$ como de valencia, pues son responsables del comportamiento químico de los lantánidos. Los orbitales $4f$ casi no participan en los enlaces químicos de los componentes de las tierras raras, este comportamiento se acentúa en los últimos elementos de la serie de los lantánidos. Este comportamiento fue aprovechado por Dolg *et al.* (1989) para proponer pseudopotenciales que permitieran cálculos cuánticos más rápidos en los que participan los lantánidos.

2. Molécula de Agua

El agua es probablemente la sustancia más estudiada de todas, esto posiblemente se debe a su relevancia como un importante constituyente de los organismos vivos, de la tierra, e incluso del espacio interestelar, también por sus propiedades únicas tanto microscópicas como macroscópicas. La estructura química del agua es simple, sin embargo muestra propiedades inusuales. Unas de las más conocidas de estas propiedades son que su densidad máxima ocurre a los 4°C, sus altos calores específico, de fusión y de vaporización (Moriarty & Karlström, 1997). A pesar de la vasta literatura acerca del tema, la descripción de las diferencias de sus características en diferentes fases aún no son resueltas (Saint-Martin *et al.*, 2000). El desarrollo de técnicas experimental permite el estudio de las propiedades de una solo molécula de agua, del dímero de agua y de otros agregados de aguas, esto permitió la medida más precisa de las propiedades del agua líquida.

En el presente trabajo se usan moléculas de agua de manera explícita que están en presencia de un ion que está altamente cargado, por tal motivo, se está interesado en conocer algunas propiedades estructurales de la molécula de agua, tanto en fase gas como en fase líquida. El conocimiento de la molécula de agua permitirá describir la deformación de las moléculas de la primera capa de hidratación debida al ion, además se podrá comparar las deformaciones provocadas en fase gas a las provocadas en fase líquida. En la tabla 2 se presentan las distancias de los hidrógenos al oxígenos de las moléculas de aguas en distintos estados de agregación.

Además de la información de la tabla 2 otro valor de las propiedades de la molécula de aguas que nos interesa es el valor del momento dipolar. Se sabe que el valor del momento dipolar experimental de una molécula de agua incrementa al pasar del vacío a agua en solución, pasando de $\mu = 1.85$ D (Clough *et al.*, 1973) a un valor de $\mu = 2.90$ D (Badyal *et al.*, 2000). Estos valores ayudarán a evaluar el desempeño del método usado para modelar los efectos del bulto utilizado en este trabajo.

Tabla 2: Propiedades experimental de la estructura de la molécula de agua en fase gas y en fase líquida, tomadas de trabajo de Moriarty & Karlström (1997). En la primera columna de la derecha se muestran las distancia del oxígeno a los hidrógenos en Å. En la segunda columna se presentan el ánglo que forma la molécula con vértice en el oxígeno.

Fase	O-H	\angle HOH
Gas	0.957	104.52 °
Líquida	0.970	106.6 °

3. Hidratación de Iones

La hidratación iónica es uno de los temas más atractivos de la química, especialmente para aquellos quienes están interesados en reacciones en solución acuosa, y numerosos estudios de hidratación iónica, es decir, la determinación de los números de hidratación de los iones, tasas de intercambio de moléculas de aguas coordinadas alrededor del ion, y las energías de interacción entre iones y moléculas de agua han sido hechos desde Arrhenius (Ohtaki, 1993). El concepto de iones hidratados depende en gran manera en los métodos de observación. Se puede clasificar la estructura de iones hidratados en tres categorías dependiendo de los métodos de investigación.

energéticas resultan en la discriminación de moléculas de agua combinadas fuertemente con iones de la aproximada interacción de moléculas con iones. Investigaciones espectroscópicas, incluyendo medidas de frecuencias Raman y espectroscopias IR y estudios termodinámicos en la hidratación de iones proporcionan información de moléculas de agua fuertemente coordinadas a los iones.

Los métodos de dispersión pueden ser separados en dos tipos: uno es la medida de intensidades de electrones, fotones y neutrones elásticamente dispersados por átomos y el otro es el método de dispersión inelástica de neutrones; y entre ellos están los métodos de difracción de rayos X, difracción de neutrones, difracción de electrones, difracción de rayos X en ángulos pequeños y difracción de neutrones en ángulos pequeños y la dispersión cuasi-elástica de neutrones. Los resultados obtenidos por los métodos de difracción de neutrones y de rayos X son incluidos en la categoría de la estructura estática, en la cual las estructuras discutidas son promediadas en el tiempo y el espacio de las interacciones del ion-agua.

espectrográfico han sido empleados en el estudio de hidratación iónica. Entre ellos están los de absorción de extendida de rayos X en estructura fina (EXAFS) y Absorción de rayos X cerca del borde de la estructura (XANES), ambos métodos están conectados a la absorción de rayos X por átomos los cuales son afectados por sus estructuras ambientales. También está la espectroscopia por resonancia nuclear magnética (NMR), que es muy útil para determinar las estructuras estáticas y dinámicas de iones hidratados. También la espectroscopias Mössbauer, Infrarroja, Raman y Raleigh-Brillouin se agrupan en los métodos espectrográficos. Resultados obtenidos mediante medidas de NMR son el caso típico, de estructuras discutidas con base en las propiedades dinámicas de las moléculas de agua coordinadas.

computadora son descripciones teóricas para obtener información de la estructura y dinámica de las moléculas y conjunto de ellas, en fase condensada como en fase gaseosa. Las simulaciones pueden ser clasificadas en tres categorías: dinámica molecular (MD), simulaciones Monte Carlo (MC) y cálculos de mecánica molecular (MM). La primera puede describir la estructura y las propiedades dinámicas de un sistema, ya que en las dinámicas moleculares existe el tratamiento del tiempo, mientras que en las otras dos no hay dependencia en el tiempo de los parámetros en el desarrollo de los cálculo y así solo dan

información estructural o energética.

4. Mecanismo de Intercambio

Helm & Merbach (2005) dividen la reacción de sustitución de ligando en tres categorías para poder clasificarlas: asociativa (**A**), donde un incremento intermedio en el número de coordinación puede ser detectado; disociativa (**D**), donde una disminución intermedia en el número de coordinación puede ser detectada; y de intercambio (**I**), donde no hay estructura intermedia detectable (Helm & Merbach, 2005).

Como ya se dijo, dos de las características de las configuraciones electrónicas de los lantánidos tienen relevancia en este trabajo: las capas externas de los lantánidos son muy similares entre los elementos de la serie y su capa interna 4f es la que presenta mayor diferencia entre los lantánidos, estas características se acentúan más en los iones triplemente cargados. La primera característica provoca que los quince iones de los lantánidos trivalentes representan una serie de iones metálicos químicamente similares. Por otro lado, el llenado de los orbitales 4f, desde La^{3+} hasta Lu^{3+} es acompañado por una reducción del radio atómico. El cambio en el número de coordinación, de nueve para los lantánidos ligeros a ocho para los pesados, es una consecuencia de la contracción de los lantánidos y tiene consecuencias importantes en el intercambio cinético de agua de la primera esfera de hidratación de los iones de los lantánidos y el bulto de la solución. La coordinación de ocho y nueve de los Ln^{3+} en solución acuosa adoptan las geometrías antiprisma cuadrado (SAP) y el prisma triángulo (TTP), respectivamente. La geometría de la primera esfera de hidratación es principalmente determinada por la atracción electrostática de los iones fuertemente cargados en un solvente de moléculas polares y por la repulsión electrostática y estérica entre las moléculas del solvente.

Observables

Observables Experimentales

Experimentalmente, la investigación de la solvatación no es una tarea trivial porque la química de coordinación de los lantánidos muestra una gran diversidad estructural debido a la ausencia del efecto de un campo fuerte de fuerza y la presencia de un rápido intercambio cinético. Esto resulta en pequeñas diferencias energéticas entre diferentes arreglos geométricos y números de coordinación. Una de las pocas características confiables de la química de coordinación de los lantánidos es el decremento del radio iónico de los lantánidos trivalentes o de la distancia interatómica lantánido-ligando con el incremento del número

atómico, la llamada *contracción lantánida* (Shrama *et al.*, 2013).

El tamaño, la estructura y la dinámica de las esferas de hidratación alrededor de los iones son los factores más fundamentales para determinar sus propiedades químicas y físicas en solución acuosa (Shrama *et al.*, 2013). Para interpretar los experimentos el conocimiento de las características básicas de la estructura de hidratación, es decir, las distancias Ln-OH₂ y el número de coordinación, es obligado (D'Angelo & Spezia, 2012). Los datos teóricos que se obtienen en el presente trabajo son las distancias promedio de las moléculas de agua al ion y el número de coordinación de la primera esfera de hidratación, con la intención de validar la metodología y poder proporcionar información teórica en aquellos casos en los cuales la información experimental no sea tan confiable, abundante o existente. Los datos experimentales de las distancias promedio Ln-OH₂ reportadas en el trabajo de D'Angelo & Spezia (2012) y los valores teóricos más cercanos a los experimentales por ellos citados son presentados en la tabla 3.

Tabla 3: Resultados experimentales y teóricos de la distancia promedio lantánidos oxígeno. Los cálculos a nivel MP2 son obtenidos por Ciupka *et al.* (2010). Los cálculos utilizando el DFT B3LYP son obtenidos por Kuta & Clark (2010)

Ln	MP2	B3LYP	EXAFS
La ^{III}	2.561	2.58	2.600
	2.591	2.62	
Ce ^{III}	2.540	2.55	2.570
	2.571	2.59	
Pr ^{III}	2.520	2.53	2.550
	2.551	2.57	
Nd ^{III}	2.503	2.51	2.525
	2.535	2.55	
Pm ^{III}	2.486	2.50	
	2.518	2.54	
Sm ^{III}	2.470	2.48	2.490
	2.503	2.52	
Eu ^{III}	2.455	2.47	2.470
	2.488	2.51	
Gd ^{III}	2.441	2.45	2.455
	2.475	2.50	
Tb ^{III}	2.427	2.45	2.440
	2.462	2.50	
Dy ^{III}	2.414	2.43	2.425
	2.449		
Ho ^{III}	2.401	2.41	2.405
	2.436		
Er ^{III}	2.389	2.40	2.390
	2.424	2.45	
Tm ^{III}	2.378	2.39	2.375
	2.413	2.44	
Yb ^{III}	2.366	2.38	2.360
	2.402	2.43	
Lu ^{III}	2.359	2.37	2.345
	2.395	2.42	

Referencias

- ASIMOV, I. (2010). *Breve Historia de la Química*, chap. 8. México: Alinza editorial, tercera ed., pp. 168–169.
- BADYAL, Y. S., SABOUNGI, M. L., SHASTRI, D. L., HAEFFNER, D. R. & SOPER, A. K. (2000). *J. Chem. Phys.* **112**, 9206.
- CIUPKA, J., CAO-DOLG, X., WIEBKE, J. & DOLG, M. (2010). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 13215.
- CLOUGH, S. A., BEERS, Y., KLEIN, G. P. & ROTHMAN, L. S. (1973). *J. Chem. Phys.* **59**, 2254.
- D'ANGELO, P. & SPEZIA, R. (2012). *Chem. Eur. J.* **18**, 11162.
- DOLG, M., STOLL, H., SAVIN, A. & PREUSS, H. (1989). *Theor. Chim. Acta* **75**, 173.
- HELM, L. & MERBACH, E. (2005). *Chem. Rev.* **105**, 1923.
- HUHEEY, J. E. (1981). *Química Orgánica*, chap. 16. México: Harla, segunda ed., pp. 730–738.
- KUTA, J. & CLARK, A. E. (2010). *Inor. Chem.* **49**, 7808.
- MORIARTY, N. W. & KARLSTRÖM, G. (1997). *J. Chem. Phys.* **106**, 6470.
- OHTAKI, H. (1993). *Chem. Rev.* **93**, 1157.
- SAINT-MARTIN, H., HERNÁNDEZ-COBOS, J., BERNAL-URUCHURTU, M. I., ORTEGA-BLAKE, I. & BERENDSEN, H. J. C. (2000). *J. Chem. Phys.* **113**, 10899.
- SHRAMA, V., BÖHM, F., SEITZ, M., SCHWAAB, G. & HAVENITH, M. (2013). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8383.