

**TESIS DOCTORAL**

**2014**



**Estimación de la solubilidad intrínseca y la constante de producto de solubilidad de compuestos inorgánicos de calcio poco solubles en agua con base en parámetros termodinámicos determinados por vía teórica**

**ISABEL DEL CARMEN SÁENZ TAVERA**

**Licenciada en Química Industrial**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DIRECTOR: DR. VÍCTOR MANUEL ROSAS GARCÍA**

**CODIRECTOR: DR. JESÚS SENÉN DURAND ALEGRÍA**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS ANALÍTICAS**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Estimación de la solubilidad intrínseca y la constante de producto de solubilidad de compuestos inorgánicos de calcio poco solubles en agua con base en parámetros termodinámicos determinados por vía teórica**

**ISABEL DEL CARMEN SÁENZ TAVERA**

**Licenciada en Química Industrial**

**DIRECTOR: DR. VÍCTOR MANUEL ROSAS GARCÍA**

**CODIRECTOR: DR. JESÚS SENÉN DURAND ALEGRÍA**

*Dedico esta tesis a mi esposo, Antonio,  
con quien comparto la vida y la pasión por el estudio,  
y a mis hijos Isabel Adriana, José Antonio y María Alejandra,  
a quienes espero que este trabajo les sea útil algún día.*

## **Agradecimientos**

Gracias a Dios, que me regala cada día el don de la vida y me ha dado la oportunidad de ejercer mi vocación.

Este trabajo no se habría realizado sin el apoyo de mi familia y de la institución en la que presto mis servicios y que se ha convertido en mi segundo hogar.

Agradezco infinitamente a mi amada familia, mi esposo y mis hijos, su comprensión y apoyo a lo largo del tiempo dedicado a esta tesis.

A mis padres agradezco la educación que me dieron y el cuidado que tuvieron de mí mientras lo necesité. Ellos me inculcaron el valor del estudio y del trabajo. Sé que mi padre me acompaña desde el cielo.

A mis hermanos, Arturo, Joaquín, María Elena y Sandra, les agradezco todo el amor que me han dado.

Al Dr. Víctor Manuel Rosas García, mi guía en este trabajo, ¡un millón de gracias, Víctor! por todo tu esfuerzo para que yo aprendiera lo que tenía que aprender.

Agradezco al Dr. Jesús Senén Durand Alegría, co-director de esta tesis, sus valiosas aportaciones.

A la administración de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León le agradezco la confianza que depositó en mí y todo el apoyo que me ha brindado en múltiples formas y a través de diferentes personas para la realización de esta investigación.

Agradezco también a la Universidad Autónoma de Nuevo León, la aportación económica recibida a través del Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (PAICyT) mediante el convenio CA1731-07, lo que permitió, junto con el apoyo de la Facultad de Ciencias Químicas, el establecimiento del Centro de Cómputo Científico.

Perla, Tere, Cruz, Blanca, Leonor y Nancy, mis queridas amigas, sé que han hecho todo lo que ha estado a su alcance para que yo me supere. Les agradezco infinitamente su esfuerzo, su aliento, pero sobre todo, agradezco el regalo de su amistad.

Benjamín, Verónica, Rosario y David, gracias por lo que me enseñaron cuando yo pretendí enseñarles.

A mis colegas mamás, amigas y exalumnas que se han convertido en doctoras antes que yo, les agradezco que con su ejemplo, y quizá sin darse cuenta, me han motivado a seguir adelante.

A todas las personas que en algún momento me han ayudado con su trabajo, me han dicho palabras de aliento o alguna vez han dedicado una oración a Dios para que yo alcance mis metas, ¡gracias de todo corazón!

## Índice general

	<b>Página</b>
<b>1 Introducción</b>	1
1.1 Hipótesis	6
1.2 Objetivo general	6
1.3 Objetivos específicos	6
<b>2 Antecedentes</b>	8
2.1 Marco teórico	8
2.2 Antecedentes	13
2.2.1 Constantes de equilibrio	13
2.2.2 Solubilidad	14
2.2.3 Estimación de propiedades termodinámicas por métodos computacionales	16
2.2.3 Hidratación	17
2.2.4 Modelación del sólido	18
2.2.5 Sales de calcio y sus iones	19
<b>3 Materiales y métodos</b>	26
3.1 Equipo	26
3.2 Programas	26
3.3 Métodos	27
3.3.1 Optimización de estructuras	27
3.3.2 Valores energéticos	28
3.3.3 Cálculo de constantes de equilibrio	31

	<b>Página</b>
3.3.4 Capas de hidratación	31
<b>4 Resultados y discusión</b>	<b>33</b>
4.1 Evaluación de la adecuación del método utilizado	33
4.1.1 Ion calcio	33
4.1.1.1 Capa de solvatación	33
4.1.1.2 Energía de hidratación	44
4.1.2 Ion oxalato	54
4.1.2.1 Capa de solvatación	55
4.1.2.2 Energía de hidratación	62
4.2 Hidratación de iones	68
4.2.1 Ion fluoruro	68
4.2.1.1 Capa de solvatación	68
4.2.1.2 Energía de hidratación	72
4.2.2 Ion tiosulfato	77
4.2.2.1 Capa de solvatación	77
4.2.2.2 Energía de hidratación	80
4.2.3 Ion carbonato	85
4.2.3.1 Capa de solvatación	85
4.2.3.2 Energía de hidratación	88
4.3 Comparación de la capa de solvatación de iones	92
4.4 Hidratación de sales	96
4.4.1 Oxalato de calcio	96
4.4.1.1 Capa de solvatación	96
4.4.1.2 Valores energéticos	101
4.4.1.3 Entalpía de hidratación de la sal y sus iones	106
4.4.1.4 Entalpía de disociación de la sal	107

	<b>Página</b>
4.4.2 Fluoruro de calcio	111
4.4.2.1 Capa de solvatación	111
4.4.2.2 Valores energéticos	114
4.4.2.3 Entalpía de hidratación de la sal y sus iones	119
4.4.2.4 Entalpía de disociación de la sal	120
4.4.3 Tiosulfato de calcio	126
4.4.3.1 Capa de solvatación	126
4.4.3.2 Valores energéticos	129
4.4.3.3 Entalpía de hidratación de la sal y sus iones	135
4.4.3.4 Entalpía de disociación de la sal	136
4.4.4 Carbonato de calcio	141
4.4.4.1 Capa de solvatación	141
4.4.4.2 Valores energéticos	145
4.4.4.3 Entalpía de hidratación de la sal y sus iones	150
4.4.4.4 Entalpía de disociación de la sal	151
4.5 Comparación de la capa de solvatación de las sales	156
4.6 Modelación del sólido	160
4.6.1 Estructuras optimizadas	160
4.6.2 Propiedades vibracionales	163
4.6.3 Estabilidad	164
4.7 Estimación de la constante de producto de solubilidad	165
<b>5 Conclusiones</b>	<b>174</b>
<b>6 Recomendaciones y trabajo futuro</b>	<b>178</b>
<b>7 Bibliografía</b>	<b>180</b>



	<b>Página</b>
<b>8 Apéndice</b>	194
<b>9 Productos de divulgación</b>	203
<b>Artículos publicados</b>	208
<b>Artículos enviado</b>	239

## Lista de símbolos, abreviaturas y siglas

$(\text{CaCO}_3)_n$	Agregado de $n$ unidades de carbonato de calcio
a	Aceleración
Å	Angstrom
Al(III)	Ion aluminio con estado de oxidación 3+
AO	Orbitales atómicos
B3LYP/6-311+G(d,p)	Método del funcional de la densidad de Becke y tres parámetros de Lee-Yang-Parr con el conjunto de funciones base 6-311+G(d,p)
B3LYP/LACVP++**	Método del funcional de la densidad de Becke y tres parámetros de Lee-Yang-Parr con el conjunto de funciones base LACVP++**
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Ion oxalato
$\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$	Bromato de calcio
$\text{Ca}^{2+}$ , Ca(II)	Ion calcio
$\text{CaC}_2\text{O}_4$	Oxalato de calcio
$\text{CaCl}_2$	Cloruro de calcio
$\text{CaCO}_3$	Carbonato de calcio
$\text{CaF}_2$	Fluoruro de calcio
$\text{CaO}$	Óxido de calcio
$\text{CaS}_2\text{O}_3$	Tiosulfato de calcio
$\text{Cl}^-$	Ion cloruro
$\text{CO}_3^{2-}$	Ion carbonato
CPMD	Método de dinámica molecular de Car-Parrinello
$\text{Cs}^+$	Ion cesio
CsI	Yoduro de cesio
$\Delta$	Variación en la propiedad indicada
DFT	Teoría del funcional de la densidad
DRC	Coordenada de reacción dinámica
E	Energía

$E_{ag}$	Energía del agregado
$E_{BE}$	Energía de la brecha de energía
$E_{estab}$	Energía de estabilización
EFP	Potencial de Fragmento Efectivo
$E_h$	Hartree
$E_{HOMO}$	Energía del orbital molecular más alto ocupado
$E_{LUMO}$	Energía del orbital molecular más bajo desocupado
$E_{monom}$	Energía del monómero
eV	Electron volt
EXAFS	Absorción de rayos-X de estructura fina
F	Fuerza
$F^-$	Ion fluoruro
G	Energía libre de Gibbs
$g(r)$ , FDR	Función de Distribución Radial
$G^\circ$	Energía libre de Gibbs estándar
GB	Gigabyte
GTO	Orbitales de tipo gaussiano
H	Entalpia
H	Hidrógeno
$H^\circ$	Entalpia estándar
HF	Hartree-Fock
HF-B3LYP	Método híbrido de Hartree-Fock y funcional de la densidad de Becke y tres parámetros de Lee-Yang-Parr
HUZSP	Conjunto de funciones base de Huzinaga
$I^-$	Ion yoduro
IR	Infrarrojo
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
kcal/mol	Kilocalorías por mol
$K_{ps}$	Constante de producto de solubilidad
LAXS	Difracción de rayos-X de ángulo grande
$Li^+$	Ion litio

LiI	Yoduro de litio
<i>m</i>	Molalidad
m	Masa
MC	Mecánica cuántica
MP	Møller-Plesset
MP2	Método de Møller-Plesset con perturbación de segundo orden
MP2/Def2-SVP	Método de Møller-Plesset con perturbación de segundo orden con el conjunto de funciones base Def2-SVP
MP3	Método de Møller-Plesset con perturbación de tercer orden
MP4	Método de Møller-Plesset con perturbación de cuarto orden
PCM	Modelo continuo polarizable
pH	Logaritmo negativo de la concentración molar del ion hidrógeno
pX	Logaritmo negativo de la concentración molar de la especie X
R	Constante universal de los gases
RAM	Memoria de acceso aleatorio
RHF/6-31G*	Método de Hartree-Fock restringido con el conjunto de funciones base 6-31G*
RMN	Resonancia magnética nuclear
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ion tiosulfato
STO	Orbitales tipo Slater
T	Temperatura absoluta
TB	Terabyte
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
X(H <sub>2</sub> O) <sub><i>n</i></sub>	Especie hidratada con <i>n</i> moléculas de agua
XANES	Absorción de rayos-X cercana al borde

## Lista de tablas

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
<b>Tabla I</b>	Número de moléculas de agua y distancia Ca-O, en Å, en la primera capa de Ca(II) hidratado.	21
<b>Tabla II</b>	Cantidad máxima de moléculas de agua.	28
<b>Tabla III</b>	Comparación de las distancias Ca-O promedio, en Å, para $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=0-14$ .	36
<b>Tabla IV</b>	Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en $E_h$ , para $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=0-14$ , calculadas a dos niveles de teoría.	45
<b>Tabla V</b>	Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-14$ a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con diferentes métodos.	46
<b>Tabla VI</b>	Entalpía diferencial estándar a 298.15 K ( $\Delta H^\circ_d$ ), en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-14$ .	47
<b>Tabla VII</b>	Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=0-14$ .	50
<b>Tabla VIII</b>	Variación en la energía libre de Gibbs diferencial a 298.15 K ( $\Delta G^\circ_d$ ), en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ .	52
<b>Tabla IX</b>	Parámetros geométricos optimizados para $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ .	57
<b>Tabla X</b>	Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-15$ , a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con diferentes métodos teóricos.	63
<b>Tabla XI</b>	Entalpía diferencial estándar ( $\Delta H^\circ_d$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-15$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	64
<b>Tabla XII</b>	Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-10$ a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con el método RHF/6-31G*.	72
<b>Tabla XIII</b>	Entalpía diferencial estándar ( $\Delta H^\circ_d$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	72

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
<b>Tabla XIV</b>	Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema $S_2O_3^{2-}(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-}(H_2O)_n$ , $n=1-16$ a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con el método RHF/6-31G*.	82
<b>Tabla XV</b>	Entalpía diferencial estándar a 298.15 K ( $\Delta H^\circ_d$ ), en kcal/mol, para $S_2O_3^{2-}(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-}(H_2O)_n$ , $n=1-16$ , calculadas con el método RHF/6-31G*.	82
<b>Tabla XVI</b>	Parámetros geométricos optimizados para $CO_3^{2-}(H_2O)_n$ , calculados al nivel HF/6-31G*.	87
<b>Tabla XVII</b>	Entalpía diferencial estándar a 298.15 K ( $\Delta H^\circ_d$ ), en kcal/mol, para $CO_3^{2-}(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow CO_3^{2-}(H_2O)_n$ , $n=1-9$ , calculadas con el método RHF/6-31G*.	89
<b>Tabla XVIII</b>	Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema $CO_3^{2-}(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow CO_3^{2-}(H_2O)_n$ , $n=1-9$ a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con el método RHF/6-31G*.	89
<b>Tabla XIX</b>	Características de la primera capa de hidratación de los iones $Ca^{2+}$ , $S_2O_3^{2-}$ , $C_2O_4^{2-}$ , $F^-$ y $CO_3^{2-}$ obtenida con el método RHF/6-31G*.	93
<b>Tabla XX</b>	Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para $X + n H_2O \rightleftharpoons X(H_2O)_n$ , $X = Ca^{2+}$ , $n=0-14$ ; $S_2O_3^{2-}$ , $n=1-16$ ; $C_2O_4^{2-}$ , $n=1-14$ ; $F^-$ , $n=1-10$ ; $CO_3^{2-}$ , $n=1-9$ ; con el método RHF/6-31G*.	94
<b>Tabla XXI</b>	Parámetros geométricos optimizados al nivel de teoría RHF/6-31G* para $CaC_2O_4(H_2O)_n$ .	99
<b>Tabla XXII</b>	Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema $CaC_2O_4(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow CaC_2O_4(H_2O)_n$ , $n=1-16$ a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con el método RHF/6-31G*.	102
<b>Tabla XXIII</b>	Entalpía estándar ( $H^\circ$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $Ca^{2+}(H_2O)_n$ , $n=0-14$ , $C_2O_4^{2-}(H_2O)_n$ , $n=1-15$ y $CaC_2O_4(H_2O)_n$ , $n=1-16$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	108
<b>Tabla XXIV</b>	Entalpía estándar de disociación ( $\Delta H^\circ_D$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $CaC_2O_4(H_2O)_n \rightarrow Ca^{2+}(H_2O)_{n'} + C_2O_4^{2-}(H_2O)_{n''}$ , $n' + n'' = n$ , $n=1-16$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	109
<b>Tabla XXV</b>	Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para $Ca^{2+} + n H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+}(H_2O)_n$ , $n=0-14$ , $C_2O_4^{2-} + n H_2O \rightarrow C_2O_4^{2-}(H_2O)_n$ , $n=1-15$ y $CaC_2O_4 + n H_2O \rightarrow CaC_2O_4(H_2O)_n$ , $n=1-16$ , con el método RHF/6-31G*.	109

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
<b>Tabla XXVI</b>	Parámetros geométricos optimizados al nivel de teoría RHF/6-31G* para $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ .	113
<b>Tabla XXVII</b>	Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-14$ a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con el método RHF/6-31G*.	115
<b>Tabla XXVIII</b>	Entalpía estándar ( $H^\circ$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=0-14$ , $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-10$ y $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-14$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	122
<b>Tabla XXIX</b>	Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=0-14$ , $\text{F}^- + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-10$ y $\text{CaF}_2 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-14$ , con el método RHF/6-31G*.	123
<b>Tabla XXX</b>	Entalpía estándar de disociación ( $\Delta H^\circ_D$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + 2\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ , $n' + 2n'' = n$ , $n=1-14$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	124
<b>Tabla XXXI</b>	Parámetros geométricos optimizados al nivel de teoría RHF/6-31G* para $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ .	128
<b>Tabla XXXII</b>	Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-19$ a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con el método RHF/6-31G*.	130
<b>Tabla XXXIII</b>	Entalpía estándar ( $H^\circ$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=0-14$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-16$ y $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-19$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	138
<b>Tabla XXXIV</b>	Entalpía estándar de disociación ( $\Delta H^\circ_D$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ , $n' + n'' = n$ , $n=1-19$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	139
<b>Tabla XXXV</b>	Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=0-14$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-16$ y $\text{CaS}_2\text{O}_3 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-19$ , con el método RHF/6-31G*.	139
<b>Tabla XXXVI</b>	Parámetros geométricos optimizados al nivel de teoría RHF/6-31G* para $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ .	143
<b>Tabla XXXVII</b>	Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-10$ a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con el método RHF/6-31G*.	145

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
<b>Tabla XXXVIII</b>	Entalpía estándar ( $H^\circ$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=0-14$ , $\text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-9$ y $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	153
<b>Tabla XXXIX</b>	Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=0-14$ , $\text{CO}_3^{2-} + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-9$ y $\text{CaCO}_3 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-10$ , con el método RHF/6-31G*.	154
<b>Tabla XL</b>	Entalpía estándar de disociación ( $\Delta H^\circ_D$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + \text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ , $n' + n'' = n$ , $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	154
<b>Tabla XLI</b>	Primera capa de hidratación de las sales $\text{CaS}_2\text{O}_3$ , $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , $\text{CaCO}_3$ y $\text{CaF}_2$ obtenida con el método RHF/6-31G*.	157
<b>Tabla XLII</b>	Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para $X + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons X(\text{H}_2\text{O})_n$ , $X = \text{CaS}_2\text{O}_3$ , $n=0-19$ , $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , $n=0-16$ ; $\text{CaCO}_3$ , $n=0-10$ y $\text{CaF}_2$ , $n=1-14$ ; con el método RHF/6-31G*.	158
<b>Tabla XLIII</b>	Simetría, momento dipolar y volumen de los agregados $(\text{CaCO}_3)_n$ , $n=2-7$ .	161
<b>Tabla XLIV</b>	Volúmenes y distancias interatómicas promedio para los agregados $(\text{CaCO}_3)_n$ , ( $n=4, 5$ ).	162
<b>Tabla XLV</b>	Comparación de distancias y ángulos de enlace calculados con MP2/6-31G* versus HF/6-31G* para $(\text{CaCO}_3)_2$ .	162
<b>Tabla XLVI</b>	Energía de $(\text{CaCO}_3)_2$ en fase gas a 298.15 K, corregida con la energía de punto cero, calculada con los niveles de teoría RHF/6-31G* y MP2/6-31G*.	164
<b>Tabla XLVII</b>	Energía de los agregados $(\text{CaCO}_3)_n$ , $n=2-7$ , en fase gas a 298.15 K, corregida por la energía de punto cero, calculada al nivel de teoría HF/6-31G*.	165
<b>Tabla XLVIII</b>	Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación y de disociación estimadas a dilución infinita en kcal/mol y $\log K_{ps}$ , a 298.15 K, para $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , $\text{CaCO}_3$ , $\text{CaF}_2$ y $\text{CaS}_2\text{O}_3$ .	167
<b>Tabla XLIX</b>	Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en $E_h$ , para $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=0-15$ , calculadas a dos niveles de teoría.	195
<b>Tabla L</b>	Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en $E_h$ , para $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=0-10$ , calculadas a dos niveles de teoría.	196



<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
<b>Tabla LI</b>	Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en $E_h$ , para $S_2O_3^{2-}(H_2O)_n$ , $n=0-16$ , calculadas a dos niveles de teoría.	197
<b>Tabla LII</b>	Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en $E_h$ , para $CO_3^{2-}(H_2O)_n$ , $n=0-10$ , calculadas a dos niveles de teoría.	198
<b>Tabla LIII</b>	Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en $E_h$ , para $CaC_2O_4(H_2O)_n$ , $n=0-16$ , calculadas a dos niveles de teoría.	199
<b>Tabla LIV</b>	Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en $E_h$ , para $CaF_2(H_2O)_n$ , $n=0-14$ , calculadas a dos niveles de teoría.	200
<b>Tabla LV</b>	Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en $E_h$ , para $CaS_2O_3(H_2O)_n$ , $n=0-19$ , calculadas a dos niveles de teoría.	201
<b>Tabla LVI</b>	Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en $E_h$ , para $CaCO_3(H_2O)_n$ , $n=0-10$ , calculadas al nivel de teoría RHF/6-31G*.	202

## Lista de figuras

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>Figura 1</b>	Geometrías óptimas para $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , usando el nivel de teoría RHF/6-31G* ( $n=1-14$ ).	35
<b>Figura 2</b>	Geometrías óptimas para $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ y $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_7$ utilizando el nivel de teoría RHF/6-31G*.	39
<b>Figura 3</b>	Función de Distribución Radial para el agregado $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{14}$ , calculada al nivel RHF/6-31G*.	42
<b>Figura 4</b>	Primera esfera de hidratación delimitada en $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{14}$ .	43
<b>Figura 5</b>	Entalpía de hidratación diferencial estándar ( $\Delta H^\circ_d$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-14$ .	49
<b>Figura 6</b>	Entalpía de hidratación total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-14$ , calculada con RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	51
<b>Figura 7</b>	Variación en la energía libre de Gibbs total estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-14$ , calculada con RHF/6-31G*. En color rojo se insertó la curva ajustada.	53
<b>Figura 8</b>	Geometrías óptimas para $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ , con un nivel de teoría RHF/6-31G*, $n = 0-15$ .	56
<b>Figura 9</b>	Función de Distribución Radial para el agregado $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{14}$ , calculada al nivel de teoría RHF/6-31G*.	59
<b>Figura 10</b>	Función de Distribución Radial para el agregado $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{15}$ , calculada al nivel de teoría RHF/6-31G*.	60
<b>Figura 11</b>	Función de Distribución Radial para el agregado $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ , calculada al nivel de teoría RHF/6-31G*.	61
<b>Figura 12</b>	Entalpía de hidratación diferencial estándar ( $\Delta H^\circ_d$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-15$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	65
<b>Figura 13</b>	Entalpía de hidratación total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-15$ , calculada con RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	66
<b>Figura 14</b>	Variación en la energía de Gibbs estándar diferencial ( $\Delta G^\circ_d$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-15$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	67

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>Figura 15</b>	Variación en la energía de Gibbs estándar total ( $\Delta G^\circ_t$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $C_2O_4^{2-} + n H_2O \rightarrow C_2O_4^{2-}(H_2O)_n$ , $n=1-14$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	67
<b>Figura 16</b>	Geometrías óptimas para $F^-(H_2O)_n$ , con un nivel de teoría RHF/6-31G*, $n = 1-10$ .	69
<b>Figura 17</b>	Función de Distribución Radial F-O para el agregado $F^-(H_2O)_{10}$ , calculada al nivel de teoría RHF/6-31G*.	71
<b>Figura 18</b>	Entalpía de hidratación diferencial estándar ( $\Delta H^\circ_d$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $F^-(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow F^-(H_2O)_n$ , $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	73
<b>Figura 19</b>	Entalpía de hidratación total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $F^- + n H_2O \rightarrow F^-(H_2O)_n$ , $n=1-10$ calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	75
<b>Figura 20</b>	Variación en la energía de Gibbs estándar diferencial ( $\Delta G^\circ_d$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $F^-(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow F^-(H_2O)_n$ , $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	76
<b>Figura 21</b>	Variación en la energía de Gibbs estándar total ( $\Delta G^\circ_t$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $F^- + n H_2O \rightarrow F^-(H_2O)_n$ , $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó curva ajustada.	77
<b>Figura 22</b>	Geometrías óptimas para $S_2O_3^{2-}(H_2O)_n$ , usando el nivel de teoría RHF/6-31G* ( $n=1-16$ ).	78
<b>Figura 23</b>	Función de Distribución Radial X-O <sub>w</sub> para el agregado $S_2O_3^{2-}(H_2O)_{16}$ , calculada al nivel de teoría RHF/6-31G* (X es el centroide de $S_2O_3^{2-}$ y O <sub>w</sub> es el átomo de oxígeno de las moléculas de agua).	80
<b>Figura 24</b>	Entalpía diferencial estándar de hidratación ( $\Delta H^\circ_d$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $S_2O_3^{2-}(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-}(H_2O)_n$ , $n=1-16$ , calculadas con el método RHF/6-31G*.	83
<b>Figura 25</b>	Entalpía total estándar de hidratación ( $\Delta H^\circ_t$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $S_2O_3^{2-} + nH_2O \rightarrow S_2O_3^{2-}(H_2O)_n$ , $n=1-16$ , calculadas con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	83
<b>Figura 26</b>	Variación en la energía de Gibbs diferencial estándar de hidratación ( $\Delta G^\circ_d$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $S_2O_3^{2-}(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-}(H_2O)_n$ , $n=1-16$ , calculadas con el método RHF/6-31G*.	84

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>Figura 27</b>	Variación en la energía de Gibbs total estándar de hidratación ( $\Delta G^\circ$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $S_2O_3^{2-} + nH_2O \rightarrow S_2O_3^{2-}(H_2O)_n$ , $n=1-16$ , calculadas con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	84
<b>Figura 28</b>	Geometrías óptimas para $CO_3^{2-}(H_2O)_n$ , usando el nivel de teoría RHF/6-31G* ( $n=1-9$ ).	86
<b>Figura 29</b>	Función de Distribución Radial C-O <sub>w</sub> para el agregado $CO_3^{2-}(H_2O)_9$ , calculada al nivel de teoría RHF/6-31G*.	87
<b>Figura 30</b>	Entalpía diferencial estándar a 298.15 K ( $\Delta H^\circ_d$ ), en kcal/mol, para $CO_3^{2-}(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow CO_3^{2-}(H_2O)_n$ , $n=1-9$ , calculadas con el método RHF/6-31G*.	90
<b>Figura 31</b>	Entalpía total estándar de hidratación ( $\Delta H^\circ_t$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $CO_3^{2-} + nH_2O \rightarrow CO_3^{2-}(H_2O)_n$ , $n=1-9$ , calculadas con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	90
<b>Figura 32</b>	Variación en la energía de Gibbs diferencial estándar de hidratación ( $\Delta G^\circ_d$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $CO_3^{2-}(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow CO_3^{2-}(H_2O)_n$ , $n=1-9$ , calculadas con el método RHF/6-31G*.	91
<b>Figura 33</b>	Variación en la energía de Gibbs total estándar de hidratación ( $\Delta G^\circ_t$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para $CO_3^{2-} + nH_2O \rightarrow CO_3^{2-}(H_2O)_n$ , $n=1-9$ , calculadas con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	91
<b>Figura 34</b>	Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para $X + n H_2O \rightleftharpoons X(H_2O)_n$ , $X = Ca^{2+}$ , $n=0-14$ ; $S_2O_3^{2-}$ , $n=1-16$ ; $C_2O_4^{2-}$ , $n=1-14$ ; $F^-$ , $n=1-10$ ; $CO_3^{2-}$ , $n=1-9$ ; calculadas con el método RHF/6-31G*.	95
<b>Figura 35</b>	Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación estimada a dilución infinita a 298.15 K, en kcal/mol, para $Ca^{2+}$ , $S_2O_3^{2-}$ , $C_2O_4^{2-}$ , $F^-$ y $CO_3^{2-}$ .	96
<b>Figura 36</b>	Geometrías óptimas para $CaC_2O_4(H_2O)_n$ , con un nivel de teoría RHF/6-31G*, $n = 0-16$ .	98
<b>Figura 37</b>	Función de Distribución Radial X-O <sub>w</sub> para el agregado $CaC_2O_4(H_2O)_{16}$ , calculada al nivel de teoría RHF/6-31G* (X es el centroide de $CaC_2O_4$ y O <sub>w</sub> es el oxígeno de las molécula de agua).	100
<b>Figura 38</b>	Entalpía de hidratación diferencial estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $CaC_2O_4(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow CaC_2O_4(H_2O)_n$ , $n=1-16$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	103

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
<b>Figura 39</b> Entalpía de hidratación total estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaC}_2\text{O}_4 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-16$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	104
<b>Figura 40</b> Variación en la energía de Gibbs diferencial estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-16$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	105
<b>Figura 41</b> Variación en la energía de Gibbs total estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaC}_2\text{O}_4 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-16$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	106
<b>Figura 42</b> Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=0-14$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-15$ y $\text{CaC}_2\text{O}_4 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-16$ , con el método RHF/6-31G*.	107
<b>Figura 43</b> Entalpía estándar de disociación a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ , $n' + n'' = n$ , $n=1-16$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	110
<b>Figura 44</b> Variación en la energía libre de Gibbs estándar de disociación a 298K, en kcal/mol, para $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ , $n' + n'' = n$ , $n=1-16$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	111
<b>Figura 45</b> Geometrías óptimas para $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ , con un nivel de teoría RHF/6-31G*, $n=0-14$ .	112
<b>Figura 46</b> Función de Distribución Radial X-O <sub>w</sub> para el agregado $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_{14}$ , calculada al nivel de teoría RHF/6-31G* (X es el centroide de $\text{CaF}_2$ y O <sub>w</sub> es el oxígeno de las moléculas de agua).	114
<b>Figura 47</b> Entalpía de hidratación diferencial estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-14$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	116
<b>Figura 48</b> Entalpía de hidratación total estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaF}_2 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-14$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	117
<b>Figura 49</b> Variación en la energía de Gibbs diferencial estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-14$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	118
<b>Figura 50</b> Variación en la energía de Gibbs total estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaF}_2 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-14$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	119

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
<b>Figura 51</b> Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=0-14$ , $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-10$ y $\text{CaF}_2 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-1$ , con el método RHF/6-31G*.	120
<b>Figura 52</b> Entalpía estándar de disociación a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + 2 \text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ , $n' + 2 n'' = n$ , $n=1-14$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	125
<b>Figura 53</b> Variación en la energía libre de Gibbs estándar de disociación a 298K, en kcal/mol, para $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + 2 \text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ , $n' + 2 n'' = n$ , $n=1-14$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	126
<b>Figura 54</b> Geometrías óptimas para $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , con un nivel de teoría RHF/6-31G*, $n = 0-19$ .	127
<b>Figura 55</b> Función de Distribución Radial X-O <sub>w</sub> para el agregado $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{19}$ , calculada al nivel de teoría RHF/6-31G* (X es el centroide de $\text{CaS}_2\text{O}_3$ y O <sub>w</sub> es el oxígeno de las moléculas de agua).	129
<b>Figura 56</b> Entalpía de hidratación diferencial estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-19$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	132
<b>Figura 57</b> Entalpía de hidratación total estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaS}_2\text{O}_3 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-19$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	133
<b>Figura 58</b> Variación en la energía de Gibbs diferencial estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-19$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	134
<b>Figura 59</b> Variación en la energía de Gibbs total estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaS}_2\text{O}_3 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-19$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	135
<b>Figura 60</b> Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=0-14$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-16$ y $\text{CaS}_2\text{O}_3 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-19$ , con el método RHF/6-31G*.	136
<b>Figura 61</b> Entalpía estándar de disociación a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ , $n' + n'' = n$ , $n=1-19$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	140

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
<b>Figura 62</b> Variación en la energía libre de Gibbs estándar de disociación a 298.15K, en kcal/mol, para $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ , $n' + n'' = n$ , $n=1-19$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	141
<b>Figura 63</b> Geometrías óptimas para $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , con un nivel de teoría RHF/6-31G*, $n = 0-11$ .	142
<b>Figura 64</b> Función de Distribución Radial X-O <sub>w</sub> para el agregado $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$ , calculada al nivel de teoría RHF/6-31G* (X es el centroide de $\text{CaCO}_3$ y O <sub>w</sub> es el oxígeno de las molécula de agua).	144
<b>Figura 65</b> Entalpía de hidratación diferencial estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	147
<b>Figura 66</b> Entalpía de hidratación total estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaCO}_3 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	148
<b>Figura 67</b> Variación en la energía de Gibbs diferencial estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G*.	149
<b>Figura 68</b> Variación en la energía de Gibbs total estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaCO}_3 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	150
<b>Figura 69</b> Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=0-14$ , $\text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-9$ y $\text{CaCO}_3 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-10$ , con el método RHF/6-31G*.	151
<b>Figura 70</b> Entalpía estándar de disociación a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + \text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ , $n' + n'' = n$ , $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	155
<b>Figura 71</b> Variación en la energía libre de Gibbs estándar de disociación a 298K, en kcal/mol, para $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + \text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ , $n' + n'' = n$ , $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	156
<b>Figura 72</b> Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{X} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{X}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $\text{X} = \text{CaS}_2\text{O}_3$ , $n=0-19$ ; $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , $n=0-16$ ; $\text{CaCO}_3$ , $n=0-10$ ; $\text{CaF}_2$ , $n=1-14$ ; calculadas con el método RHF/6-31G*.	159

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>Figura 73</b>	Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ$ ) de hidratación estimada a dilución infinita a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaS}_2\text{O}_3$ , $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , $\text{CaCO}_3$ y $\text{CaF}_2$ .	159
<b>Figura 74</b>	Geometrías óptimas para $(\text{CaCO}_3)_n$ con un nivel de teoría RHF/6-31G*, $n = 0-7$ .	160
<b>Figura 75</b>	Espectros vibracionales calculados al nivel HF/6-31G* para los agregados $(\text{CaCO}_3)_n$ , ( $n=2-7$ ).	163
<b>Figura 76</b>	Energía de estabilización por monómero a 298.15 K, en kcal/mol, para $(\text{CaCO}_3)_n$ , $n=2-7$ , calculada con el método RHF/6-31G*. En rojo se insertó la curva ajustada.	165
<b>Figura 77</b>	Energía de Gibbs a 298.15 K, en kcal/mol, para $\text{CaCO}_{3(\text{ac})}$ versus la molalidad de la disolución.	168
<b>Figura 78</b>	Logaritmo de la constante de producto de solubilidad versus la cantidad de moléculas de agua para el ion calcio, calculada para $\text{CaCO}_3$ , a 298.15 K, al nivel de teoría MP2/Def2-SVP, modelando el sólido mediante un agregado de 7 unidades de $\text{CaCO}_3$ y el ion carbonato hidratado con 8 moléculas de agua.	170
<b>Figura 79</b>	Distancia relativa del par iónico de las sales de calcio en estudio versus la cantidad de moléculas de agua en el agregado sal-agua.	172





# 1 Introducción

En el trabajo químico analítico frecuentemente se tiene que recurrir a constantes de equilibrio a fin de comprender o predecir el comportamiento de las especies. Aunque existen reportadas muchas de las constantes comúnmente requeridas, hay ocasiones en las que la especie que interesa no ha sido estudiada y no se encuentran las constantes que necesitamos, o bien la literatura reporta valores conflictivos. Con su habilidad para modelar el comportamiento de la materia, la química computacional puede apoyar a la analítica estimando constantes de equilibrio que no se encuentran reportadas.

Considerando nuestra vocación académica, podemos destacar que la integración de la teoría con la experimentación a través de la química computacional nos permite contar con más herramientas didácticas para ilustrar mejor los procesos en los que participan las especies químicas. La aplicación de los métodos computacionales requiere el establecimiento de modelos que representen de la manera más fiel posible la realidad, por lo que se hace necesaria una profunda reflexión acerca de los conceptos utilizados para el estudio de la materia y sus transformaciones.

Trabajar con métodos computacionales permite explorar de una manera diferente los procesos químicos, ya que en algunos casos los métodos experimentales pueden resultar muy costosos, laboriosos y con resultados de alta incertidumbre. Además, al simular los procesos en la computadora disminuyen los costos por el uso de reactivos así como la generación de residuos inherente al trabajo experimental.

A través de los años se ha acentuado el apoyo de la química computacional al quehacer científico. Los resultados de los cálculos teóricos permiten interpretar las observaciones experimentales, determinar parámetros geométricos y propiedades fisicoquímicas e incluso predecirlas

para especies que no se han sintetizado. En el campo de la química analítica, los métodos computacionales se han aplicado especialmente en espectroscopia, para la predicción de las frecuencias de vibración y la asignación de bandas<sup>1-16</sup> y también para la predicción de espectros de absorción<sup>17</sup>. En 1996, Gurka *et al.*<sup>18</sup> utilizaron cálculos *ab initio* junto con cromatografía de gases y espectrometría de masas para identificar isómeros del tetraclorobutadieno en muestras ambientales, mostrando así que los cálculos teóricos son un medio de caracterización o de confirmación de la identidad de analitos en los casos en que no se dispone de estándares puros para obtener los espectros de referencia.

La predicción del comportamiento de la materia a través de la química computacional apoya también a la química analítica proporcionando constantes de equilibrio que no se han reportado porque no ha sido estudiado el proceso, por la dificultad que presenta el trabajo experimental, o porque involucra especies que no han sido preparadas.

La experimentación necesaria para determinar constantes de solubilidad debe hacerse de manera muy meticulosa por el nivel de concentraciones que se espera. Dependiendo del tipo de sistema en estudio, hay que cuidar la composición de la matriz y con ello la fuerza iónica, el pH, la temperatura, viscosidad, etc. Esta variedad de factores, paradójicamente, requiere un esfuerzo adicional para simplificar las condiciones experimentales en la medida de lo posible<sup>19</sup>. Además de la inversión de tiempo y costo que esto conlleva, hay que incluir en los costos el de la disposición de los residuos generados.

La solubilidad es una propiedad física fundamental de las sustancias. Se han utilizado diversos métodos para medir solubilidades<sup>20-28</sup>; pero además existe una gran necesidad en el campo de la química industrial, ambiental y farmacéutica de predicciones seguras de

solubilidades que no se han medido e incluso de solubilidades de compuestos que no se han sintetizado<sup>29</sup>. Para tales predicciones se han propuesto métodos muy variados<sup>28-35</sup>, pero una estimación de la solubilidad estará mejor fundamentada si se basa directamente en cálculos de energía libre y en relaciones termodinámicas. Hay trabajos reportados en ese sentido, pero se refieren a solubilidades de líquidos en líquidos<sup>29</sup>, de sólidos poco polares, o de sales solubles<sup>36-38</sup>, pero no de sales poco solubles en agua, como es nuestro interés.

Para evitar medir propiedades termodinámicas, recurrimos a los cálculos de química cuántica. Mediante esta, podemos calcular valores energéticos en fase gaseosa y acuosa de las especies involucradas en un equilibrio determinado, como sería el de solubilidad de una sal de calcio.

Las sales de calcio tienen una amplia aplicación en la industria química, de la construcción y en agricultura<sup>39</sup>, por ejemplo, en la elaboración de cemento, fungicidas, pesticidas, herbicidas, algicidas, etc. En el campo de la salud, se sabe que se encuentran formando parte de algunos biominerales, por lo que una mejor comprensión de los procesos en que participan y la naturaleza y los efectos de las diversas interacciones que se presentan ayudaría a un mejor diseño de procedimientos terapéuticos.

Particularmente el oxalato de calcio tiene una participación dual en patologías como la formación de piedras en el riñón, ya sea como el constituyente principal de las piedras en la forma de oxalato de calcio monohidratado, o como el oxalato de calcio dihidratado — benéfico, aunque menos estable — que funciona como un agente protector contra la formación de dichas piedras<sup>40</sup>. Se involucran en el proceso las etapas de nucleación, crecimiento, agregación y retención de los cristales en el medio; afectan la concentración de calcio y de

oxalato así como de promotores e inhibidores de la formación de las piedras<sup>41</sup>. El conocimiento del proceso podría ayudar a encontrar medios para evitar la precipitación del oxalato de calcio en el riñón.

Por otro lado, en los procesos industriales, el oxalato así como otras sales de calcio aparecen como un depósito indeseable en bombas, calentadores, intercambiadores de calor y tuberías, ocasionando problemas en la eficiencia y pérdida de energía<sup>42</sup>.

A pesar de la importancia industrial y bioquímica de las sales de calcio, no hay muchos estudios sobre su comportamiento de hidratación y disolución.

La química computacional proporciona una alternativa útil para la predicción de información estructural, espectroscópica y termodinámica acerca de los compuestos de los metales alcalinotérreos<sup>43</sup>.

Elegimos sales de calcio ya que los iones hidratados de los metales alcalinotérreos,  $M^{2+}(H_2O)_x$ , como sistemas modelo, son complejos de considerable interés para la comprensión de los fenómenos de solvatación<sup>44</sup>. Se requiere conocer la cantidad de moléculas de solvente necesarias para estabilizar un soluto y las interacciones solvente-solvente para la comprensión del proceso de disolución<sup>45</sup>.

La constante del producto de solubilidad corresponde al equilibrio entre un sólido salino y sus iones en disolución; su valor numérico depende de las cantidades termodinámicas asociadas a los procesos de disociación de la sal y la hidratación de sus iones.

Las simulaciones en computadora para el estudio de la hidratación iónica se han hecho por sí mismas o apoyando estudios espectroscópicos o de difracción; en nuestro caso, las hicimos para estudiar el proceso de disolución. Tienen dos ventajas sobre los métodos

experimentales: consideran iones individuales y pueden ser aplicadas a soluciones muy diluidas (relaciones de ion:agua de 1:500)<sup>46</sup>.

La abundancia del ion calcio en las aguas naturales y en la corteza terrestre y su gran importancia bioquímica ha motivado numerosos estudios estructurales para determinar su comportamiento de hidratación, asociación y precipitación. Es el catión más abundante en el cuerpo humano<sup>47,48</sup> y tiene varios roles importantes en cuestiones vitales, como en el control del metabolismo<sup>49,50</sup>, en la contracción de los músculos<sup>49,50</sup>, la coagulación de la sangre<sup>50</sup>, la construcción de los huesos<sup>50,51</sup>, la transmisión de impulsos nerviosos<sup>50,52</sup> y algunas funciones celulares<sup>52,53</sup>. A nivel molecular, el calcio induce ciertos cambios conformacionales en moléculas clave para iniciar procesos tan básicos como la movilidad, contracción, secreción y división celulares<sup>52,53</sup>. El ion calcio también se une a otras proteínas, como calmodulina y anexina y las habilita para realizar su función apropiadamente<sup>53,54</sup>.

El comportamiento de unión del ion calcio a los grupos carboxilato es similar en moléculas pequeñas y en estructuras de proteínas<sup>51</sup>.

Las sales a estudiar se definieron de tal modo que hubiera varias poco solubles y una soluble, con tipo de fórmula 1:1 y 1:2, y que hubiera algunas con semejanzas entre sí en la composición y otras con diferencias. Elegimos el carbonato y oxalato de calcio porque permiten simular las interacciones entre el ion calcio y los grupos carboxilato, como en proteínas y otras biomoléculas.

En este trabajo estudiamos los procesos de hidratación y disociación de cuatro sales de calcio y sus iones, se obtuvo la estructura de la primera esfera de hidratación y se calcularon las entalpías y energías libres de hidratación y disociación diferencial y total utilizando un

método *ab initio* con un nivel de teoría RHF/6-31G\* y el modelo de disolvente explícito. La determinación de las estructuras óptimas incluyó una búsqueda conformacional a fin de mejorar el desempeño del método. Se estimaron los valores termodinámicos a dilución infinita y se determinó la relación que existe entre dichos valores de los procesos estudiados de estas sales y los valores de su  $K_{ps}$ .

### **1.1 Hipótesis**

Es posible efectuar cálculos mecanocuánticos para todas las especies involucradas en un equilibrio propuesto de precipitación, determinar parámetros termodinámicos y usar dicha información para calcular la  $K_{ps}$  y la solubilidad intrínseca.

### **1.2 Objetivo general**

Desarrollar un modelo que permita estimar la solubilidad intrínseca y la constante de producto de solubilidad de compuestos inorgánicos poco solubles en agua.

### **1.3 Objetivos específicos**

Determinar el nivel de teoría óptimo.

Estimar los parámetros termodinámicos relacionados con la solubilidad para las especies que participan en los equilibrios a estudiar.

Establecer un modelo para calcular la solubilidad en agua de compuestos inorgánicos de calcio.

Evaluar la aplicabilidad del método para carbonato, oxalato, fluoruro y tiosulfato de calcio.

Obtener un método confiable para predecir la solubilidad intrínseca y la constante de producto de solubilidad de especies no reportadas.



## 2 Antecedentes

### 2.1 Marco teórico<sup>55,56</sup>

La química teórica se define como la descripción matemática de la química. Cuando un método matemático está suficientemente desarrollado como para que pueda ser automatizado para su implementación en una computadora se puede utilizar la química computacional. Su principal aplicación es para modelar sistemas químicos antes de sintetizar la molécula en el laboratorio y para mejorar la comprensión del comportamiento de las especies químicas. Hay algunas propiedades que se obtienen computacionalmente más fácilmente que por medios experimentales.

La química teórica puede responder a las siguientes preguntas:

¿Cuál arreglo geométrico de los núcleos corresponde a las moléculas más estables?

¿Cuáles son sus energías relativas?

¿Cuáles son sus propiedades?

¿Cómo interaccionan las diferentes moléculas?

Los átomos son una colección de partículas cargadas, núcleos positivos y electrones negativos. Al formular una representación matemática de las moléculas, es necesario definir un sistema de referencia de energía cero, que corresponde a aquel que tiene todos los núcleos y electrones a una distancia infinita entre ellos.

La interacción entre las partículas se puede describir en términos de una fuerza o un potencial. A nivel atómico o molecular esa interacción resulta bien representada por la ecuación de Coulomb.

La mecánica newtoniana ( $F=ma$ ) se aplica para partículas “pesadas” o “que se mueven lentamente”. Las partículas ligeras tienen características de onda y de partícula y deben ser descritas por la mecánica cuántica. La mayor diferencia entre las mecánicas clásica y cuántica es que la primera es determinística y la segunda es probabilística.

La mecánica cuántica (MC) es la descripción matemática correcta del comportamiento de los electrones. Puede predecir exactamente cualquier propiedad de un átomo o molécula, pero sus ecuaciones han sido resueltas exactamente solo para sistemas de un solo electrón.

La ecuación de Schrödinger es la base de los métodos de la química computacional (ecuación 1).

$$\hat{H}\Psi=E\Psi \quad (1)$$

donde  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano,  $\Psi$  es la función de onda y  $E$  es la energía. La función de onda es una función de las posiciones del electrón y del núcleo. El problema puede simplificarse separando los movimientos del núcleo y del electrón. A esto se le llama la aproximación de Born-Oppenheimer.

Si las soluciones se generan sin referencia a datos experimentales, los métodos se llaman *ab initio*. El término “*ab initio*” viene del latín y significa “desde el principio”.

El tipo de cálculo *ab initio* más común es el llamado de Hartree-Fock (HF). La primera aproximación en este método es que considera que el movimiento de un electrón es independiente de la dinámica de los otros, lo que significa que todas las interacciones entre las

partículas están tomadas en cuenta de una manera promediada. Esto es lo que se conoce como la teoría de Hartree-Fock. En este modelo, cada electrón se describe mediante un orbital y la función de onda total es un producto de orbitales. El valor de la energía calculada tiende a un valor llamado “límite de Hartree-Fock” a medida que mejora el conjunto de funciones base. Las energías se calculan en unidades llamadas Hartrees. Una de las ventajas de este método es que rompe la ecuación de Schrödinger de muchos electrones en muchas ecuaciones más simples de un solo electrón.

La segunda aproximación en los cálculos de HF se debe al hecho de que la función de onda debe ser descrita mediante una función matemática, la cual se conoce exactamente para sistemas de un solo electrón. Las funciones utilizadas más frecuentemente son combinaciones lineales de orbitales gaussianos (GTO: Gaussian-type orbitals), por lo que la función de onda se forma de una combinación de orbitales atómicos o, más correctamente, de una combinación lineal de funciones base. Debido a esta aproximación, la mayoría de los cálculos de HF dan una energía calculada mayor que el límite de Hartree-Fock.

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) se puede considerar como una mejora a la teoría de HF, en la que el efecto de la correlación electrónica de muchos cuerpos se modela mediante una función de la densidad electrónica.

Se puede añadir la correlación como una perturbación desde la función de onda de Hartree-Fock. A esto se le llama la teoría de la perturbación de Møller-Plesset (MP). MP2 añade una cantidad mínima de perturbación (segundo orden), MP3 es de tercer orden, MP4 de cuarto orden.

Los cálculos de HF usan una expansión del conjunto de bases para expresar los orbitales moleculares desconocidos en términos de las funciones conocidas. En principio, se puede utilizar cualquier tipo de funciones base: exponencial, gaussiana, polinomial, etc. Hay dos criterios para elegir las funciones base, el primero es que deben tener un comportamiento de acuerdo a la física del problema y el segundo es que deben facilitar el cálculo.

A medida que el número de funciones base se incrementa, la exactitud de los orbitales moleculares mejora.

El objetivo es minimizar la energía total como función de los orbitales moleculares.

En general, los cálculos *ab initio* dan buenos resultados cualitativos y pueden mejorar su exactitud a medida que las moléculas en estudio son más pequeñas. La ventaja de estos métodos es que eventualmente convergen en la solución exacta una vez que las aproximaciones se hacen suficientemente pequeñas.

El método de HF determina la función de onda que es energéticamente mejor (con un conjunto de bases dado). Para calcular la energía total con una “exactitud química” de ~1 kcal/mol, es necesario incluir correlación electrónica y un conjunto de bases grande, lo cual solo es computacionalmente posible para sistemas pequeños. La calidad de un cálculo está dada por el nivel de teoría (cuánta correlación electrónica se incluye) y el tamaño del conjunto de bases. La notación comúnmente utilizada es la introducida por Pople y se representa “nivel/bases”.

Hay dos tipos de funciones base (también llamadas orbitales atómicos (AO, por sus siglas en inglés)): orbitales tipo Slater (STO, por sus siglas en inglés) y orbitales tipo gaussiano (GTO), que son los más utilizados. El conjunto de bases mínimo emplea la cantidad

mínima necesaria para contener todos los electrones del átomo neutro. Así, para hidrógeno (y helio) esto significa una función  $s$ . Para la primera fila de la tabla periódica, dos funciones  $s$  ( $1s$  y  $2s$ ) y un conjunto de funciones  $p$  ( $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$ ). Para los elementos de la segunda fila, tres funciones  $s$  ( $1s$ ,  $2s$  y  $3s$ ) y dos conjuntos de funciones  $p$  ( $2p$  y  $3p$ ).

La siguiente mejora consiste en duplicar o triplicar el conjunto de bases mínimo, con lo que se produce otro tipo de funciones base: doble zeta o triple zeta. Luego, se combina el conjunto de bases completo (las primitivas) para dar un conjunto más pequeño formando una combinación lineal, a esto se le llama contracción del conjunto de bases. De esta manera, la denominación de las funciones base es:

- 3-21G Los orbitales externos son una contracción de tres orbitales primitivos de tipo gaussiano, la parte interna es una contracción de dos y la parte externa de valencia está representada por uno solo.
- 6-31G La parte externa es una contracción de seis orbitales primitivos, la parte interna de tres y la de valencia por uno.
- 6-311G La parte externa es una contracción de seis orbitales primitivos y la capa de valencia tiene tres funciones representadas por tres, uno y uno orbitales primitivos.

A cada uno de estos conjuntos de bases se les puede añadir funciones de polarización y funciones difusas. Las difusas son normalmente funciones  $s$  y  $p$  y van antes de la G. Se denotan mediante + o ++; el primer + indica que se agregaron funciones  $s$  y  $p$  a los átomos pesados y el segundo + indica que se agregó una función  $s$  sobre el hidrógeno. Las funciones de polarización se indican después de la G mediante \* o las letras  $d$  y  $p$  entre paréntesis según se agreguen sobre orbitales tipo  $d$  o  $p$ .

**La elección del conjunto de bases tiene efecto en el costo computacional del cálculo, por lo que se busca, de acuerdo a los objetivos, la mejor combinación de nivel de teoría, conjunto de bases y recursos disponibles.**

## **2.2 Antecedentes**

### **2.2.1 Constantes de equilibrio**

Se han publicado diversos procedimientos para determinar constantes de equilibrio en sistemas de diferentes tipos. Para la formación de complejos metálicos se ha utilizado potenciometría<sup>57</sup>, fotometría de flama combinada con mediciones electroquímicas de pH y pX<sup>58</sup> y cromatografía iónica<sup>19</sup>. De manera semejante, para determinar constantes de disociación de ácidos orgánicos se ha aplicado espectroscopia UV-Vis<sup>59</sup>, RMN de <sup>1</sup>H<sup>60</sup> y métodos potenciométricos<sup>61-63</sup>, también se han utilizado métodos computacionales para el análisis de los datos experimentales<sup>64</sup> y se han desarrollado otros basados en mediciones experimentales como pH<sup>65</sup> o datos de RMN<sup>66</sup>. Algunos investigadores han optado por el método tradicional de calcular constantes de equilibrio a partir de propiedades termodinámicas, como Alberty<sup>67</sup>, quien lo utilizó para reacciones catalizadas por enzimas.

En trabajos más recientes, se han publicado métodos teóricos para calcular constantes de equilibrio; por ejemplo, Bogatko *et al.*<sup>68</sup> estudiaron el comportamiento de los complejos acuo e hidroxilo de Al(III) con la teoría del funcional de la densidad y el modelo de solvatación continuo polarizable (PCM) y obtuvieron sus constantes de hidratación e hidrólisis a través del cálculo de las diferencias de energía libre de Gibbs asociada a los procesos.

### 2.2.2 Solubilidad

Una mención especial merecen los equilibrios de solubilidad, ya que ésta es una propiedad física fundamental de las sustancias. Desde hace muchos años se ha utilizado la aparición<sup>20</sup> o desaparición<sup>21</sup> de turbidez para medir solubilidades, y mediciones de pH en el caso de compuestos que en solución generen  $H^+$  u  $OH^{-22-24}$ . Stenger *et al.*<sup>25</sup> reportaron en 2002 un método basado en una titulación yodométrica para determinar la solubilidad de  $Ca(BrO_3)_2$ . Stuart y Box<sup>26</sup> desarrollaron un método para medir la solubilidad intrínseca de ácidos, bases y anfolitos orgánicos basado en la velocidad de cambio de pH debido a su precipitación o disolución.

Se ha encontrado también que la solubilidad determinada experimentalmente depende, además de la temperatura y el pH, de la edad de precipitado, de si el proceso tiene control cinético, de si el equilibrio se establece a partir de reacción de disolución o de precipitación y del orden de adición de los reactivos<sup>18</sup>. En el campo de la Química industrial, ambiental y farmacéutica es conveniente contar con predicciones seguras de solubilidades que no se han medido e incluso de solubilidades de compuestos que no se han sintetizado. Para tales predicciones se han propuesto métodos muy variados, pero la mayoría de ellos se pueden clasificar en alguno de los siguientes grupos:

**(1) Métodos estadísticos.** Entre ellos está el desarrollado por Delaney<sup>69</sup> para estimar la solubilidad en agua de compuestos de interés médico y agroquímico a partir de 9 parámetros, entre los cuales se incluyen el peso molecular, la proporción aromática, la proporción no carbonácea y el área superficial polar; el modelo fue derivado de 2874 mediciones de solubilidad. Mathis *et al.*<sup>70</sup> reportaron en 2004 un modelo para predecir la solubilidad de

alquilbencenos en agua a partir de mediciones experimentales a diferentes temperaturas. En general han sido desarrollados para electrolitos débiles y tienen el inconveniente de que requieren una gran cantidad de datos experimentales para obtener resultados confiables.

**(2) Métodos basados en descriptores moleculares.** En lugar de datos experimentales utilizan características de las especies involucradas. En este grupo se ubica el trabajo de Clifford<sup>30</sup>, en el que se relaciona la solubilidad en agua con la diferencia de electronegatividad entre los átomos para compuestos predominantemente covalentes. Tetko *et al.*<sup>31</sup> desarrollaron un método para estimar la solubilidad en agua de compuestos orgánicos a partir del peso molecular e índices electrotopológicos de estado-E utilizando redes neuronales artificiales. En el mismo año, McFarland *et al.*<sup>32</sup> reportaron un método computacional para estimar las solubilidades en agua de compuestos orgánicos cristalinos a partir únicamente de su estructura. Los resultados calculados se consideran aceptables ya que difieren de los experimentales en menos de una unidad logarítmica en la mayoría de los casos; sin embargo, los métodos para obtenerlos son ajustes empíricos que arrojan poca luz sobre el comportamiento químico.

**(3) Métodos que relacionan la solubilidad con propiedades termodinámicas.** El parámetro fisicoquímico más utilizado para caracterizar cuantitativamente la naturaleza hidrofóbica de los compuestos orgánicos y con ello determinar su solubilidad en agua es el coeficiente de partición octanol-agua. Ellington<sup>33</sup> lo midió experimentalmente junto con la solubilidad para una serie de ésteres ftalato, para luego predecir la solubilidad del siguiente compuesto de la serie. Yalkowsky y Valvani<sup>34</sup> y Ran *et al.*<sup>35</sup>, también han logrado relacionar con éxito la solubilidad en agua de no electrolitos con los coeficientes de partición octanol-agua, pero ellos utilizaron además los puntos de fusión. En estos trabajos se obtienen solubilidades calculadas



que se consideran aceptables, ya que difieren de las experimentales en una unidad logarítmica o menos, pero los métodos no han sido aplicados a compuestos inorgánicos.

### **2.2.3 Estimación de propiedades termodinámicas por métodos computacionales**

Una estimación de la solubilidad estará mejor fundamentada si se basa directamente en cálculos de energía libre y en relaciones termodinámicas, para lo cual podemos recurrir a los cálculos de química cuántica. De los trabajos reportados en ese sentido, algunos se refieren a solubilidades de líquidos, de sólidos orgánicos o de sales solubles en agua, pero no se han encontrado de sales poco solubles en agua como las que se abordan en este estudio. Algunos puntos de la metodología desarrollada en estos trabajos se aplicó a la estimación de la solubilidad de las sales que interesan en este proyecto.

Thompson *et al.*<sup>29</sup> relacionaron la solubilidad en agua de solutos líquidos y sólidos orgánicos con las energías libres de solvatación y la presión de vapor del soluto, utilizando Gaussian 98 y modelos HF-B3LYP. Ferrario *et al.*<sup>71</sup> calcularon por dinámica molecular el potencial químico de soluciones acuosas de fluoruro de potasio para diferentes concentraciones; la concentración a la cual se iguala con el potencial químico del sólido, corresponde con el valor de la solubilidad. Se obtienen solubilidades que se consideran aceptables, pero los métodos no han sido aplicados a compuestos inorgánicos poco solubles, como los que se abordan en este estudio.

Varios autores proponen ciclos termodinámicos para la predicción de las propiedades termodinámicas<sup>72-77</sup>. Palmer *et al.*<sup>73</sup> encontraron que los cálculos *ab initio* a un nivel accesible no dan la solubilidad con la exactitud requerida. Ellos lo utilizaron para moléculas de drogas y

obtuvieron el log de la solubilidad intrínseca con un coeficiente de correlación de 0.77 y error estándar de 0.71. El modelo incluye la energía de la red cristalina y dicen que se puede aplicar a otros sistemas sólidos, como sales. No pudimos aplicar esta estrategia en nuestro trabajo ya que se requiere el  $\Delta G$  de sublimación y las sales bajo estudio no subliman. Sugieren modelo de solvente explícito, lo cual se aplicó en nuestro estudio.

Paluch *et al.*<sup>36</sup> y Moučka *et al.*<sup>38</sup> publicaron sendos métodos computacionales para calcular la solubilidad de sales en agua. Por dinámica molecular calcularon la energía libre de los iones en disolución con diferente cantidad de moléculas de agua, lo que da lugar a diferentes valores de molalidad; la concentración a la cual la energía libre coincide con la del sólido, corresponde con la solubilidad del soluto. Probaron esta estrategia con una sal muy soluble, cloruro de sodio, a la que no tienen que agregar muchas moléculas de agua para simular una disolución.

Se han modelado agregados de sales con agua para investigar el efecto de la sal en la estructura del agua, como en el trabajo de Liu *et al.*<sup>78</sup> publicado en 2014. De aquí se obtuvo una relación entre la distancia del par iónico cuando hay agua con respecto al mismo parámetro para la sal en fase gas, que se comporta de acuerdo a la solubilidad de la sal. Este análisis se tomó como modelo para la estimación de la solubilidad de las sales estudiadas en nuestro trabajo.

### **2.2.3 Hidratación**

Las reacciones de hidratación iónica y molecular son relevantes para la comprensión de los mecanismos de muchos procesos, entre ellos el de solubilidad. A fin de conocer el número

de moléculas de solvente necesario para estabilizar un soluto y las interacciones solvente-solvente se han realizado investigaciones experimentales y teóricas<sup>79-86</sup>. Ya que la determinación experimental de la constante de equilibrio es compleja, los cálculos computacionales ofrecen una alternativa. Gómez-Bombarelli *et al.*<sup>86</sup> calcularon constantes de hidratación de compuestos carbonílicos y de hemiacetalización a partir de las diferencias de energía libre entre compuestos en disolución. Lograron predecir constantes con una desviación de  $0.5\log K$  para aldehídos y  $1.0\log K$  para cetonas y derivados de ácidos carboxílicos.

Los cálculos teóricos de energía en un proceso de solvatación de iones en agua tienen una problemática especial, dado que el solvente es polar hay fuertes interacciones electrostáticas entre él y el soluto y esta interacción tan fuerte es difícil de describir teóricamente. Thompson *et al.*<sup>29</sup> afirman que los modelos diseñados para predecir la energía libre de solvatación a dilución infinita son aplicables a cálculos de solubilidad y que esto es válido para diversos modelos de solvatación que pudieran proponerse. En nuestro trabajo hicimos una estimación estadística a dilución infinita de los parámetros termodinámicos calculados a fin de contar con valores que no dependieran de la cantidad de moléculas de agua involucradas en el sistema.

#### **2.2.4 Modelación del sólido**

En cuanto a las sales en estudio en estado sólido, encontramos que se ha utilizado la formación de un agregado para modelar su comportamiento<sup>87-89</sup>; por ejemplo, Ruuska *et al.*<sup>88</sup> estudiaron agregados de  $(\text{CaCO}_3)_n$ , ( $n = 4-25$ ) como modelos para la superficie de calcita.

### 2.2.5 Sales de calcio y sus iones

En este trabajo se estableció una metodología para estudiar el comportamiento en agua y estimar la solubilidad de sales inorgánicas poco solubles en agua. Se tomó como ejemplo una serie de compuestos de calcio porque de ellos hay algunos que tienen reportada la  $K_{ps}$  y la  $K$  de disociación; de otros sólo alguna de estas dos y de otros ninguna. Además, entre las sales inorgánicas poco solubles en agua, las de calcio son de los más comunes y varias de ellos tienen aplicaciones importantes en la industria y en la salud.

Para compuestos inorgánicos de calcio, Haworth *et al.*<sup>90</sup> calculó parámetros de geometría, calores de formación y energías de atomización para moléculas pequeñas utilizando métodos químico-cuánticos de alto nivel y obteniendo resultados que, a excepción del CaO, coinciden con los experimentales; sin embargo, no estudió la solvatación.

El comportamiento de coordinación del  $\text{Ca}^{2+}$  ha atraído la atención últimamente, principalmente debido a su gran número de usos en la química, la física, biología, geología e ingeniería. Entre otras cosas, es el catión más abundante en el cuerpo humano<sup>47,48</sup> y cumple con varios roles en los sistemas vivos, por ejemplo, en el control del metabolismo y en la contracción de los músculos<sup>50</sup>, en la transmisión de impulsos nerviosos<sup>50,91</sup> y en la construcción de la estructura de los huesos<sup>50,51</sup>.

Para estudiar el comportamiento de hidratación del ion calcio se han utilizado diferentes métodos experimentales. Rodríguez-Cruz *et al.*<sup>92</sup> obtuvieron, mediante disociación por radiación infrarroja de cuerpo negro, resultados que sugieren que el ion calcio en agua tiene un número de coordinación de siete. Rais *et al.*<sup>93</sup> reportaron un número de coordinación de ocho para el mismo sistema, pero ellos utilizaron cálculos matemáticos a partir de datos

experimentales en fase gas. Por otra parte, Zavitsas<sup>48</sup> encontró, por mediciones de propiedades coligativas, números de hidratación para calcio que van desde 5 hasta 12, dependiendo de la temperatura.

Otros investigadores combinaron métodos experimentales con teóricos y obtuvieron diferentes números de hidratación, pero todos aseguran que sus resultados coinciden en los dos tipos de métodos utilizados. Así, Probst *et al.*<sup>94</sup> reportaron nueve como número de hidratación para el ion calcio, mientras que Jalilehvand *et al.*<sup>49</sup> y Megyes *et al.*<sup>95</sup> reportaron ocho y Peschke *et al.*<sup>96</sup> seis.

En lo que respecta a los métodos teóricos, se han hecho simulaciones por dinámica molecular clásica o combinada con mecánica cuántica y molecular y se han obtenido números de coordinación para ion calcio en agua que varían entre 7.1 y 9.2<sup>49,54,94,97-103</sup>. Las simulaciones por dinámica molecular con el método de Car-Parrinello han dado como resultado un número de coordinación de seis para el ion calcio hidratado<sup>104,105</sup>, u 8 con DFT<sup>100,106</sup>.

Otros autores utilizaron cálculos *ab initio* a diferentes niveles y encontraron un número de coordinación de ocho para ion calcio en agua<sup>49,95,107</sup>.

Hicimos una revisión exhaustiva de los estudios reportados sobre la hidratación del ion calcio a fin de utilizar sus resultados para validar los nuestros por comparación. La Tabla I resume la información de la literatura para la primera capa de hidratación del Ca(II): el número de moléculas de agua es de 6 a 9.2 y la distancia Ca-O obtenida es de 2.38 a 2.58 Å. De los métodos experimentales, solo los de rayos-X son capaces de determinar la distancia Ca-O.

**Tabla I.** Número de moléculas de agua y distancia Ca-O, en Å, en la primera capa de Ca(II) hidratado.

Número de moléculas de agua	Distancia Ca-O, Å	Método		Referencia
		Experimental	Computacional	
6		Determinación de equilibrio en fase gas	B3LYP/6-311+G(d,p)	96
6		Espectroscopia láser de IR	B3LYP/LACVP++**	108
6	2.39		CPMD	104
6	2.42		B3LYP/6-311+G(d,p)	109
6	2.51		CPMD	105
6	2.58		RHF/6-31G*	Este trabajo
7		Disociación radiativa de cuerpo negro en IR		92
7	2.50		Mecánica cuántica/Mecánica molecular	110
7.1	2.50		Dinámica molecular	97
7.2	2.44	EXAFS y XANES		47
7.2-7.7	2.42-2.46		Dinámica molecular	54
7.5	2.38		Dinámica molecular	98
7.6	2.46		Dinámica molecular Mecánica cuántica/Mecánica molecular Hartree-Fock	97
7.7	2.48		Dinámica molecular	99
7.9	2.48		Dinámica molecular Mecánica cuántica/Mecánica molecular Hartree-Fock	100
8		Espectroscopia láser de IR	B3LYP/6-311++G(d,p)	107
8	2.48	Difracción de rayos-X	Hartree-Fock, MP2 y B3LYP/6-311+G**	49
8	2.48	Difracción de rayos-X	B3LYP/MP2	95
8	2.46	EXAFS y LAXS	Dinámica molecular	49
9	2.39	Difracción de rayos-X	Dinámica molecular	94
8 (entre 20 °C y 30 °C)		Propiedades coligativas		48
8		De datos experimentales en fase gas		93
8	2.48		DFT B3LYP/6-311+G(2d,2p)	106
8	2.52		RHF/6-31G*para O y H, HUZSP para Ca, MP2	51
8	2.41		Dinámica molecular	99

8	2.51		Dinámica molecular	101
8			Dinámica molecular	102
8.0	2.48		Dinámica molecular Mecánica cuántica/Mecánica molecular DFT	100
8.1	2.51		Dinámica molecular Mecánica cuántica/Mecánica molecular DFT	100
8.3			Dinámica molecular	103
9.2			Mecánica cuántica/Dinámica molecular	103

La mayoría de los trabajos se han dedicado a estudiar la primera capa de hidratación, sin embargo, también es importante analizar la segunda y la tercera, ya que contienen información sobre la interacción entre las moléculas de agua que rodean al ion central. Existe mayor divergencia en los resultados que la que encontramos para la primera capa. Se han reportado ocho o nueve<sup>108</sup>, doce<sup>106</sup>, 13.2<sup>104</sup>, 15.4<sup>111</sup> y hasta 24<sup>94</sup> moléculas de agua en la segunda capa de solvatación del ion calcio. Lei *et al.*<sup>109</sup> establecieron que la segunda capa de hidratación puede estar ocupada por diferente número de moléculas de agua, dependiendo del patrón de crecimiento del agregado de ion calcio hidratado.

Li *et al.*<sup>112</sup>, en 2008, estudiaron la estructura y dinámica del CaCl<sub>2</sub> en disolución acuosa. Propusieron concentraciones de 1-9.6 *m* de CaCl<sub>2</sub>, y encontraron que al aumentar la concentración, el número de coordinación de los iones disminuye debido a que los iones Ca<sup>2+</sup> y Cl<sup>-</sup> comienzan a interactuar y a formar el CaCl<sub>2</sub>.

Están reportados también valores energéticos para la interacción ion calcio-agua<sup>95,105,106</sup> y propiedades termodinámicas, como entalpías y entropías de hidratación para Ca<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub> para

valores de  $n$  hasta de 27<sup>51,96,99,101,102,109</sup>. La concordancia entre resultados teóricos y experimentales es razonable.

Con respecto a la solvatación del ion oxalato, Wang *et al.*<sup>113</sup>, en 2001, estudiaron agregados del mismo en fase gas por espectroscopia de fotoemisión de rayos-X y, luego, en 2003<sup>114</sup> los mismos autores reprodujeron sus resultados experimentales por cálculos teóricos con el funcional B3LYP y la solvatación por moléculas de agua explícitas. Encontraron que la primera capa de hidratación contiene 12 moléculas de agua y, con 40, el comportamiento del agregado simula una disolución de ion oxalato a dilución infinita.

Con el mismo modelo, pero mediante dinámica molecular al nivel RHF/6-31G\*, Gao y Liu<sup>115</sup> encontraron resultados similares. Encontraron que la distribución de carga negativa alrededor de los cuatro átomos de oxígeno del oxalato favorece la simetría en la esfera de hidratación y que el ion oxalato se ubica en el centro del agregado.

En cuanto al ion tiosulfato, Rohman y Mahiuddin<sup>116</sup>, en 1997, determinaron experimentalmente el número de hidratación del tiosulfato de sodio, obteniendo un valor de 13 moléculas de agua para el para el ion tiosulfato.

No encontramos reportes acerca de la hidratación del oxalato, fluoruro ni tiosulfato de calcio.

Para el carbonato de calcio, Demichelis *et al.*<sup>117</sup> refieren que los métodos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) no reproducen correctamente los valores energéticos para el proceso de hidratación.

Como lo estableció Marcus<sup>46</sup>, no hay consenso acerca del mejor nivel de mecánica cuántica para modelar interacciones ion-agua. Pensamos que el desempeño de un nivel de



teoría relativamente bajo se puede mejorar haciendo una búsqueda configuracional para acercarnos más al mínimo global, lo que nos da la posibilidad de estudiar especies grandes con equipo de cómputo limitado.

El método utilizado preferentemente en este trabajo, HF/6-31G\* tiene la ventaja de ser aplicable a muchos sistemas. No se consideró el uso de un método con funcionales de densidad como B3LYP ya que hay reportes de que no reproducen correctamente los valores energéticos para el proceso de hidratación<sup>117</sup>, no describen adecuadamente los puentes de hidrógeno<sup>118</sup> o dependen de la dirección del puente de hidrógeno<sup>119</sup>.

En esta investigación desarrollamos un método para estimar la solubilidad en agua de compuestos inorgánicos de calcio poco solubles a través de valores termodinámicos calculados mediante métodos *ab initio*. Nos basamos en los trabajos de Kralj *et al.*<sup>120</sup> y Haworth *et al.*<sup>90</sup> para proponer las especies participantes en los equilibrios y las relaciones entre ellas. Probamos diferentes niveles de teoría para encontrar el que ofrece el mejor balance entre exactitud y costo computacional. Determinamos los parámetros termodinámicos para todas las especies participantes en el equilibrio solvatadas. Para incorporar el efecto del solvente en la evaluación de los parámetros termodinámicos se adoptó el modelo de disolvente explícito. Finalmente, proponemos la relación entre algunas propiedades termodinámicas y la solubilidad de las sales estudiadas.

La proyección que tiene este trabajo en el campo de la química analítica es que permite estimar la solubilidad sin recurrir a la experimentación, evaluar la estabilidad del complejo acuoso de un ion metálico, y sobre todo, una metodología de estudio de la interacción que se

puede presentar entre un ion metálico y un ligando, lo que pudiera ser fundamento de un método de análisis.

## 3 Materiales y métodos

### 3.1 Equipo

Se utilizó un arreglo de computadoras tipo Beowulf con 24 núcleos de 64 bits con 24 GB de memoria RAM y 6 TB de capacidad total de almacenamiento, empleando Linux como sistema operativo.

### 3.2 Programas

Las estructuras de partida de las especies en estudio se construyeron con Ghemical<sup>121</sup> o con Avogadro<sup>122</sup>.

Para las dinámicas moleculares semiempíricas y las preoptimizaciones con el Hamiltoniano PM6 se utilizaron MOPAC2007 y MOPAC2009<sup>123</sup>.

Las optimizaciones al nivel de teoría RHF/6-31G\* y el cálculo de las frecuencias vibracionales se hicieron con GAMESS-US<sup>124,125</sup> o con ORCA<sup>126</sup>. Los cálculos al nivel MP2 se hicieron con ORCA.

Se utilizó Jmol<sup>127</sup> para la visualización de las estructuras y sus vibraciones, así como para la determinación de las distancias interatómicas y volúmenes moleculares. También se utilizó Molden<sup>128</sup> para la visualización de las estructuras, la formación de puentes de hidrógeno y la obtención de los espectros de infrarrojo.

La desviación en el ajuste de las estructuras cristalinas (Root Mean Square Deviation) se obtuvo con el programa VMD<sup>129</sup>.

Las imágenes se produjeron con Jmol<sup>127</sup> y POV-Ray<sup>130</sup>; posteriormente se editaron utilizando GIMP v.2.6.7<sup>131</sup>.

### **3.3 Métodos**

#### **3.3.1 Optimización de estructuras**

Se propusieron coordenadas o matriz *Z* para cada especie en estudio y se procedió a buscar la geometría óptima con GAMESS US<sup>124,125</sup> al nivel de teoría RHF/6-31G\* para la especie en estado gaseoso. Para las formas hidratadas, se utilizó el modelo de disolvente explícito.

Las configuraciones iniciales de las especies solvatadas se construyeron a mano, agregando una molécula de agua a la vez. Se sometieron a dinámica molecular semiempírica con Mopac2009<sup>123</sup> para generar mil configuraciones utilizando la coordenada de reacción dinámica (DRC, por sus siglas en inglés) que, posteriormente, se preoptimizaron a un nivel semiempírico con el Hamiltoniano PM6 en fase gaseosa. Se descartaron las estructuras isomerizadas y las que fallaron la optimización. Los mínimos resultantes fueron reoptimizados al nivel de teoría RHF/6-31G\* y se calcularon sus frecuencias vibracionales. A fin de comparar nuestros resultados con algunos reportados experimentalmente, a las frecuencias calculadas se les aplicó el factor de escalamiento reportado por Irikura *et al.*<sup>132</sup> (0.8982) para el nivel de teoría utilizado. Se verificó que el análisis vibracional no mostrara frecuencias imaginarias. Para los agregados de las sales en ausencia de agua se siguió el mismo procedimiento, construyendo la configuración inicial a mano, agregando una unidad de la sal a la vez.

Para una selección de las especies estudiadas, realizamos los cálculos también al nivel de teoría MP2/Def2-SVP.

En la Tabla II se enlista la cantidad máxima de moléculas de agua agregadas para cada una de las especies en estudio.

**Tabla II.** Cantidad máxima de moléculas de agua.

Agregado	<i>n</i> máxima
$\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$	14
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$	14
$\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$	16
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$	16
$\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$	19
$\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$	10
$\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$	14
$\text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$	9
$\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$	11

### 3.3.2 Valores energéticos

Para convertir Hartrees en kcal/mol se utilizó el factor 627.5095<sup>133</sup>. Los valores de energía total de las especies estudiadas se corrigieron con la energía de punto cero.

Se determinaron los valores de entalpía y energía libre de Gibbs sumando las correcciones térmicas reportadas para cada una en la sección de análisis termoquímico a la energía total corregida<sup>134,135</sup>.

Los procesos de hidratación diferencial y total se representan en el Esquema I, (a) y (b), respectivamente.

Esquema I



X= Ca<sup>2+</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, F<sup>-</sup>, CaF<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CaCO<sub>3</sub>.

La energía de unión de una molécula de agua al agregado se calculó con las energías corregidas de las especies correspondientes según la Ecuación (2).

$$\Delta E = E X(H_2O)_n - (E X(H_2O)_{n-1} + E H_2O) \quad (2)$$

Se calcularon las entalpías y energías libres de Gibbs de hidratación estándar diferenciales (Ecuaciones 3 y 5, respectivamente) y totales (Ecuaciones 4 y 6, respectivamente).

$$\Delta H_d^\circ = H^\circ X(H_2O)_n - (H^\circ X(H_2O)_{n-1} + H^\circ H_2O) \quad (3)$$

$$\Delta H_t^\circ = H^\circ X(H_2O)_n - (H^\circ X + nH^\circ H_2O) \quad (4)$$

$$\Delta G_d^\circ = G^\circ X(H_2O)_n - (G^\circ X(H_2O)_{n-1} + G^\circ H_2O) \quad (5)$$

$$\Delta G_t^\circ = G^\circ X(H_2O)_n - (G^\circ X + nG^\circ H_2O) \quad (6)$$

$n=0-14$  para Ca<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>,  $0-14$  para C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>,  $0-16$  para CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>,  $0-10$  para F<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>,  $0-14$  para CaF<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>,  $0-16$  para S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>,  $0-19$  para CaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>,  $0-9$  para CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> y  $0-11$  para CaCO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>.

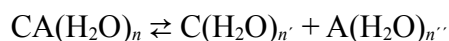
Las entalpías y energías libres de Gibbs de disociación para cada sal se calcularon según las Ecuaciones (7 y 8), que corresponden al proceso indicado en el Esquema II, donde CA es la sal, C es el catión y A es el anión (se omiten las cargas por simplicidad),  $n=0-16$  para

CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, 0-14 para CaF<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, 0-19 para CaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, 0-11 para CaCO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> y  $n' + n'' = n$ .

$$\Delta H_D^\circ = H^\circ C(H_2O)_{n'} + H^\circ A(H_2O)_{n''} - H^\circ CA(H_2O)_n \quad (7)$$

$$\Delta G_D^\circ = G^\circ C(H_2O)_{n'} + G^\circ A(H_2O)_{n''} - G^\circ CA(H_2O)_n \quad (8)$$

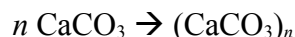
Esquema II



Para los agregados de CaCO<sub>3</sub> la energía de estabilización por unidad de CaCO<sub>3</sub>, se definió como (Ecuación 9)

$$E_{estab} = (E_{ag} - nE_{monom})/n \quad (9)$$

donde  $n$  es la cantidad de unidades de carbonato de calcio en el agregado,  $E_{ag}$  es la energía del agregado que se analiza y  $E_{monom}$  es la energía de una unidad de CaCO<sub>3</sub>. Esta energía nos dice qué tan fuertemente interaccionan entre sí las unidades de CaCO<sub>3</sub> y equivale a la fracción  $1/n$  de la energía de la reacción de  $n$ -merization:



La brecha de energía,  $E_{BE}$ , se calculó mediante la Ecuación (10):

$$E_{BE} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (10)$$

en Hartrees ( $E_h$ ) y se convirtió a electronVolts (eV).  $E_{LUMO}$  es la energía del orbital molecular desocupado de más baja energía y  $E_{HOMO}$  es la energía del orbital molecular ocupado de más alta energía.

No se incluyó la corrección por el efecto de la sobreposición del conjunto de bases ya que se han encontrado reportes que muestran que no se justifica<sup>136</sup>.

### 3.3.3 Cálculo de constantes de equilibrio

Con las diferencias de energía libre ( $\Delta G^\circ$ ) asociadas a los procesos de disociación de todas las sales estudiadas, tanto en fase gaseosa como en medio acuoso, se calcularon los valores de las constantes ( $K$ ) para los equilibrios de disociación con la Ecuación 11,

$$\ln K = -\Delta G^\circ/RT \quad (11)$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta.

### 3.3.4 Capas de hidratación

El número de moléculas de agua que conforman una capa de hidratación se determinó mediante la Función de Distribución Radial (FDR),  $g(r)$ , para lo cual se midieron las distancias Ca-O<sub>w</sub> para Ca<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>14</sub> y CaF<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>14</sub>, F-O<sub>w</sub> para F<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>, C-O<sub>w</sub> para CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub> y CaCO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>11</sub>, y X-O<sub>w</sub> para S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>, CaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>19</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>14</sub> y CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub> en los mínimos energéticos obtenidos al nivel *ab initio*, donde O<sub>w</sub> es el átomo de oxígeno de una molécula de agua y X es el centroide de la especie en estudio.

La Función de Distribución Radial,  $g(r)$ , se define en la Ecuación (12)<sup>137</sup>

$$g(r) = \frac{n(r)/\Delta V(r)}{N/V} \quad (12)$$

donde  $r$  es la distancia entre un punto seleccionado de la especie en estudio y el átomo de oxígeno de una molécula de agua (O<sub>w</sub>),  $n(r)$  es el número de átomos de oxígeno de moléculas de agua incluidos en el intervalo entre  $r - \Delta r/2$  y  $r + \Delta r/2$ ,  $\Delta V(r)$  es el volumen de la capa esférica ubicada entre  $r - \Delta r/2$  y  $r + \Delta r/2$ ,  $N$  es el número total de átomos de oxígeno de moléculas de agua y  $N/V$  es la densidad numérica de átomos de oxígeno del agua.



Definimos el radio de la esfera en estudio como la distancia entre el punto central de la especie y el oxígeno más alejado más  $1.4 \text{ \AA}^{46,138}$ , que es el radio de una molécula de agua, y se calcularon los valores de  $g(r)$  cada  $0.4 \text{ \AA}$ .

Los números de coordinación para las diferentes especies hidratadas se calcularon a partir de sus correspondientes funciones de distribución radial<sup>81</sup>.

## 4 Resultados y discusión

### 4.1 Evaluación de la adecuación del método utilizado

A fin de probar el desempeño de los métodos y seleccionar y validar el más adecuado, comparamos los resultados obtenidos para los aspectos geométricos, la estructura de la capa de solvatación y valores de energía de  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$  y  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$  contra los valores reportados en la literatura.

#### 4.1.1 Ion calcio

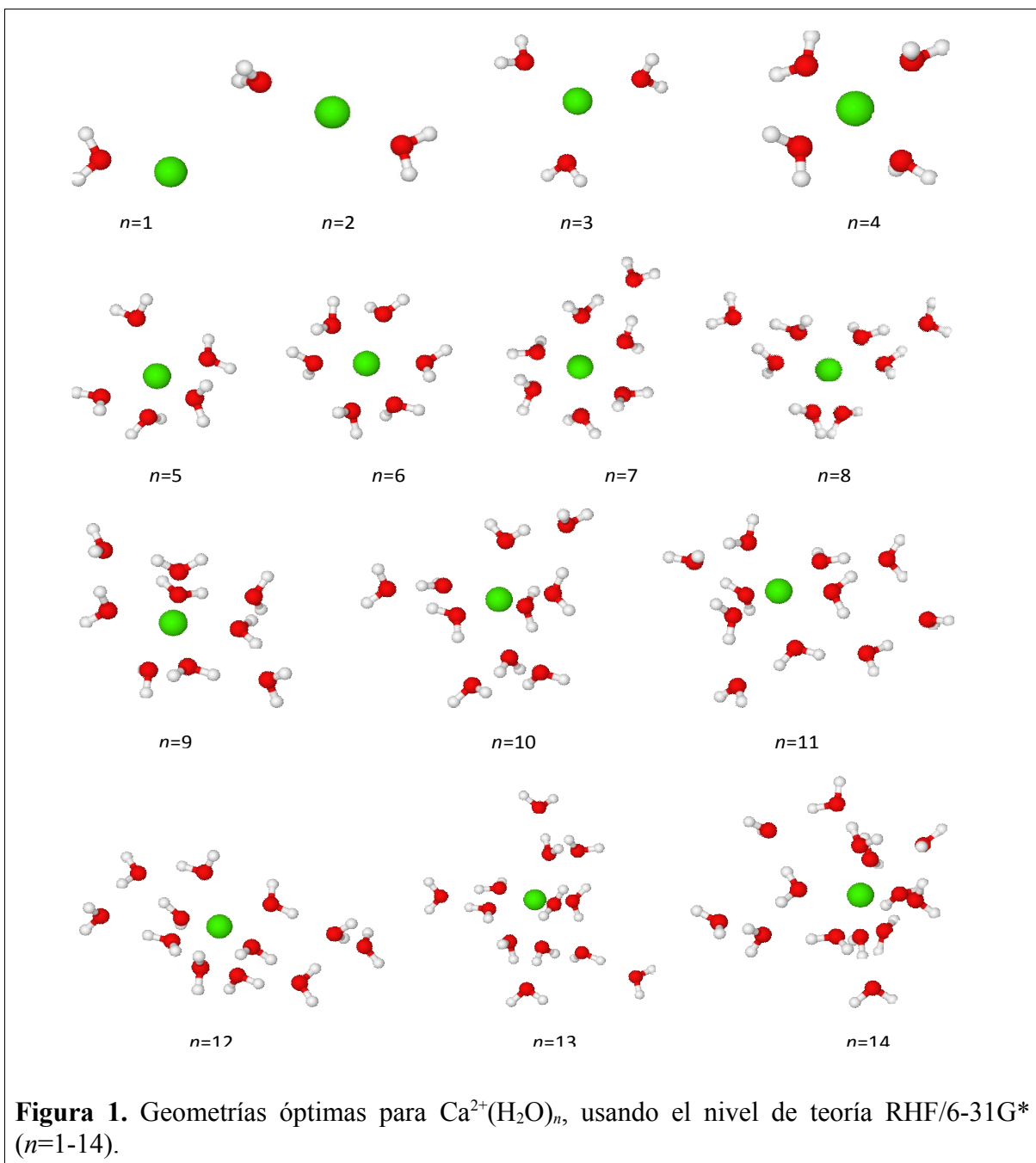
##### 4.1.1.1 Capa de solvatación

La Figura 1 muestra las geometrías óptimas obtenidas para el ion calcio hidratado.

Para los agregados  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ ), las moléculas de agua se acomodan simétricamente alrededor del ion calcio hasta formar un octaedro, lo que va de acuerdo con los resultados de Lei y Pan<sup>109</sup> y Bakó *et al.*<sup>105</sup>.

A medida que aumenta el número de moléculas de agua, las distancias Ca-O promedio crecen debido a efectos estéricos, como lo observaron Probst *et al.*<sup>94</sup>, Pavlov *et al.*<sup>106</sup>, Merrill *et al.*<sup>102</sup>, Megyes *et al.*<sup>95</sup>, Katz *et al.*<sup>51</sup> y Peschke *et al.*<sup>96</sup>. La Tabla III muestra las distancias Ca-O obtenidas para  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$  por diferentes métodos computacionales y algunos valores experimentales reportados por Megyes *et al.*<sup>95</sup> y Jalilehvand *et al.*<sup>49</sup>.

La Tabla III, en las columnas RHF/6-31G<sup>\*a</sup> y RHF/6-31+G<sup>\*b</sup>, muestra que el agregar funciones difusas al conjunto de bases da lugar a distancias promedio más cortas; sin embargo, la variación no es tan grande y los valores calculados quedan dentro de los resultados experimentales reportados, por lo que consideramos que no se justifica el uso de funciones difusas en este caso. Tampoco mejoran los resultados al aumentar la cantidad de funciones de polarización (comparar las columnas MP2/6-31+G<sup>\*d</sup> y MP2/6-311+G<sup>\*\*e</sup>, y DFT B3LYP/6-311++G(d,p)<sup>h</sup> y DFT B3LYP/6-311+G(2d,2p)<sup>i</sup> de la Tabla III).



**Tabla III.** Comparación de las distancias Ca-O promedio, en Å, para  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ .

$n$	RHF		MP2				DFT B3LYP			EFP	Exp.	
	6-31G <sup>a</sup>	6-31+G <sup>*b</sup>	Def2-SVP <sup>c</sup>	6-31+G <sup>*d</sup>	6-311+G <sup>**e</sup>	(FUL L)H UZS P*(p, d) <sup>f</sup>	6-311+G <sup>**g</sup>	6-311++G(d,p) <sup>h</sup>	6-311+G(2d,2p) <sup>i</sup>	6-311+G <sup>**j</sup>	6-31+G <sup>*k</sup>	
1	2.33	2.29	2.41	2.27	2.28	2.34	2.24	2.25	2.26	2.25	2.34	
2	2.35	2.32	2.47	2.30	2.31	2.36	2.28	2.28	2.28	2.30	2.36	
3	2.37	2.35	2.53	2.33	2.33	2.37	2.31	2.32	2.30	2.32	2.39	
4	2.39	2.37	2.62	2.35	2.35	2.39	2.34		2.32	2.35	2.41	
5	2.42	2.40	2.69	2.38	2.37	2.42	2.36		2.34	2.41	2.44	
6	2.45	2.43	2.76	2.39	2.40	2.44	2.40		2.37	2.42	2.47	2.43-2.46 <sup>l</sup>
7	2.70		3.00		2.46	2.48	2.45		2.41	2.52		
8	2.91		3.25		2.48	2.52	2.48		2.48	2.51		2.46 <sup>m</sup>
9	3.05		3.37									
10	3.18		3.51									
11	3.65		3.30									
12	3.59		3.59									
13	3.67		3.65									
14	3.98		3.96									

Exp.: Valores determinados experimentalmente. <sup>a</sup> Este trabajo, RHF/6-31G\*. <sup>b</sup> Ref. [103], RHF/6-31+G\*. <sup>c</sup> Este trabajo, MP2/Def2-SVP. <sup>d</sup> Ref. [103], MP2/6-31+G\*. <sup>e</sup> Ref. [95], MP2/6-311+G\*\* corroborado por difracción de rayos X. <sup>f</sup> Ref. [52], MP2(FULL)HUZSP\*(p,d). Todas las moléculas de agua en la primera capa. <sup>g</sup> Ref [95], DFT B3LYP/6-311+G\*\*. <sup>h</sup> Ref. [96], DFT B3LYP/6-311++G(d,p). <sup>i</sup> Ref. [107], DFT B3LYP/6-311+G(2d,2p). <sup>j</sup> Ref. [106], dinámica molecular Car-Parrinello DFT B3LYP/6-311+G\*\*. <sup>k</sup> Ref. [103], EFP/6-31+G\*. <sup>l</sup> Ref. [95], difracción de rayos X. La medición experimental no está referida a un número de coordinación específico, sino a la primera capa de hidratación; se asocia a  $n=6$  en esta tabla para efectos de comparación con nuestros resultados, ya que es el número de coordinación encontrado. <sup>m</sup> Ref. [50], EXAFS, LAXS. Valor reportado para ocho moléculas de agua en la primera capa de hidratación.

El método MP2 subestima las distancias Ca-O por 0.02 Å (comparar las columnas RHF/6-31+G<sup>\*b</sup> y MP2/6-31+G<sup>\*d</sup> de la Tabla III), y esto hace que los resultados se alejen de los experimentales. Los mejores resultados con este método son los obtenidos por Katz *et al.*<sup>51</sup>, quienes incluyeron funciones de polarización tipo  $p$  para el calcio.

Los resultados obtenidos con el método DFT B3LYP son muy semejantes entre sí, dado que los conjuntos de bases son muy parecidos (ver la Tabla III, columnas DFT B3LYP/6-311+G<sup>\*\*g</sup>, DFT B3LYP/6-311++G(d,p)<sup>h</sup>, DFT B3LYP/6-311+G(2d,2p)<sup>i</sup> y DFT B3LYP/6-

311+G\*\*j). Para un mismo conjunto de bases, B3LYP subestima las distancias Ca-O todavía más que MP2 (comparar las columnas MP2/6-311+G\*\*e, DFT B3LYP/6-311+G\*\*g y DFT B3LYP/6-311+G\*\*j de la Tabla III).

Por otra parte, la utilización del método de Potencial de Fragmento Efectivo conduce a distancias más largas que las obtenidas con RHF (comparar las columnas RHF/6-31+G\*\*b y EFP/6-31+G\*\*k de la Tabla III).

El conjunto de bases utilizado en este trabajo para MP2, Def2-SVP, no resultó suficiente para mejorar los resultados en los parámetros geométricos, ya que los valores obtenidos para la distancia promedio Ca-O se alejan de los experimentales (ver columna MP2/Def2-SVP<sup>c</sup> de la Tabla III). En este trabajo encontramos que el efecto de considerar la correlación electrónica es notorio en la primera capa de hidratación; sin embargo, al aumentar la cantidad de moléculas de agua, las distancias Ca-O obtenidas por ambos métodos se van aproximando, como se puede observar en la Tabla III.

La literatura tiene muy pocos reportes de mediciones experimentales de la distancia Ca-O, pero en los casos en que es posible comparar, nuestros resultados con RHF/6-31G\* coinciden dentro del 1 % con los valores experimentales. A falta de más información experimental, tomamos como referencia los resultados obtenidos al nivel MP2/6-311+G\*\*<sup>95</sup>, que es el más alto de los reportados; encontramos que mientras las distancias calculadas al nivel MP2/Def2-SVP difieren hasta en un 15 % en la primera esfera de hidratación, las obtenidas al nivel RHF/6-31G\* lo hacen en menos de 2.2 %. Por lo tanto, consideramos adecuada la combinación del método computacional RHF con el conjunto de bases 6-31G\* para calcular parámetros geométricos, lo cual tiene también la ventaja del menor costo

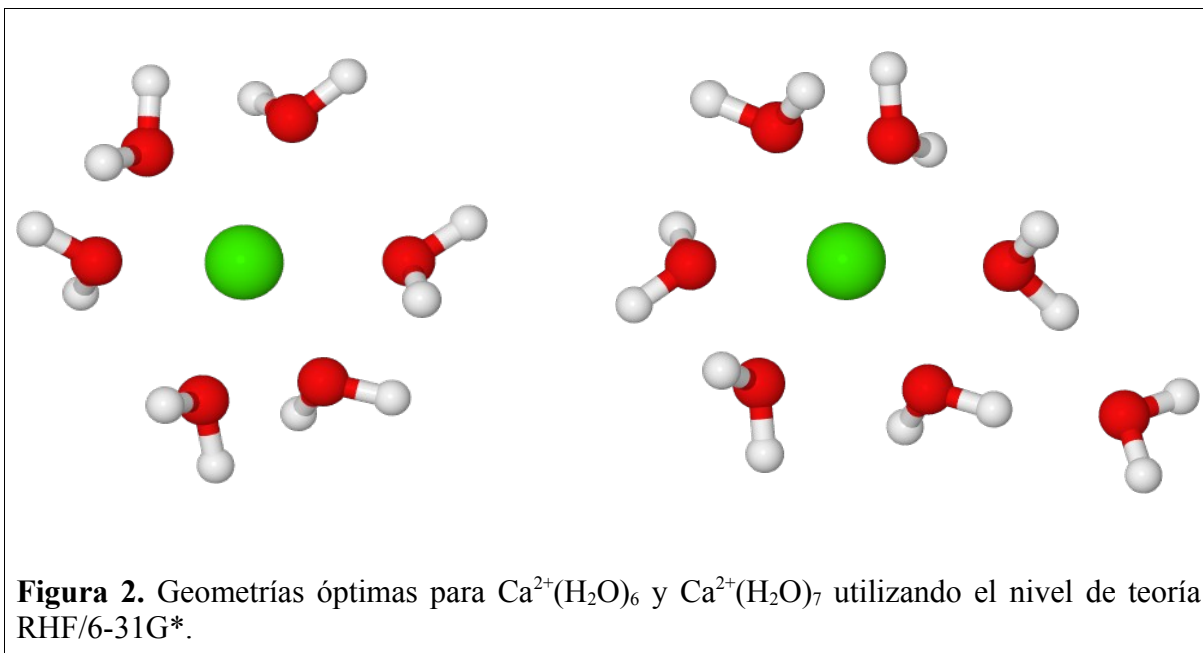
computacional con respecto a MP2. Por otro lado, Pavlov *et al.*<sup>106</sup> encontraron que aunque haya desviaciones importantes con respecto a la geometría experimental, esto tiene poco efecto en la energía de interacción, por lo que no descartamos en nuestro trabajo el uso de las energías obtenidas con el método MP2.

A mayor cantidad de moléculas de agua, el acomodo de estas alrededor del ion central se vuelve más irregular (Ver Figura 1) debido al mayor volumen disponible para la ubicación de las moléculas de agua en la segunda capa y a la posibilidad de que se formen puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua en una sola capa así como entre las de la primera con las de la segunda. Además, así como Fulton *et al.*<sup>47</sup> confirmaron experimentalmente para la primera capa de hidratación, hay una interacción  $\text{Ca}^{2+}$ -agua relativamente débil, lo que ocasiona que el acomodo de las moléculas de agua alrededor del ion calcio muestre una naturaleza desordenada y poco simétrica. Este efecto es más importante cuando las moléculas de agua se encuentran en la segunda capa de hidratación.

Las características de las capas de hidratación en lo que se refiere a la distancia entre el ion solvatado y los hidrógenos u oxígenos del agua, así como las distancias O-O, O-H, o H-H de diferentes moléculas de agua, solo pueden ser determinadas por mediciones de difracción o por simulaciones en computadora<sup>47</sup>.

La primera esfera de hidratación del ion calcio contiene seis moléculas de agua, todas a 2.45 Å del ion central en el agregado  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$  simulado al nivel RHF/6-31G\*, como lo muestra la Figura 2. Los resultados al nivel MP2/Def2-SVP coinciden de manera cualitativa con los anteriores, pero la distancia Ca-O es de 2.76 Å. Para el calcio, el conjunto de funciones base 6-31G\* considera 22 orbitales *s*, 16 *p* y un *d*, mientras que el Def2-SVP solo considera 14

*s*, 9 *p* y 4 *d*. En el caso del oxígeno y el hidrógeno, las diferencias entre el conjunto de funciones base no son tan marcadas. Aunque el método MP2 es de más alto nivel que el RHF, en combinación con el conjunto de funciones base Def2-SVP no ofrece mejores resultados que RHF/6-31G\* en lo que se refiere a geometría.



Las moléculas de agua tienen sus átomos de oxígeno orientados radialmente hacia el calcio, donde los oxígenos ocupan los vértices de un octaedro, como lo observaron Lei y Pan<sup>109</sup>, Bakó *et al.*<sup>105</sup> y Adeagbo *et al.*<sup>139</sup>. El inicio de la segunda esfera de hidratación se presume por una molécula de agua muy alejada: en el agregado  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_7$  hay seis moléculas a una distancia promedio de 2.44 Å y la séptima está a 4.24 Å (Figura 2). Con MP2/Def2-SVP, el ion calcio heptahidratado tiene 6 moléculas de agua a 2.76 Å en promedio y la séptima se ubica a 4.44 Å.



Los números de coordinación reportados para el ion calcio se encuentran en el intervalo de 6 a 9, como se mencionó en la Tabla I en la sección de Antecedentes.

Nuestros valores calculados, tanto para el número de coordinación como para la distancia Ca-O en la primera capa de hidratación, coinciden 98 % o más con los reportados por Lei y Pan<sup>109</sup>, Bakó *et al.*<sup>105</sup>, Pavlov *et al.*<sup>106</sup>, Megyes *et al.*<sup>95</sup>, Katz *et al.*<sup>51</sup>, Peschke *et al.*<sup>96</sup>, Fulton *et al.*<sup>47</sup>, Bush *et al.*<sup>108</sup>, Todorova *et al.*<sup>104</sup> y Adeagbo *et al.*<sup>139</sup>, algunos de los cuales son experimentales. Sin embargo, también hay discrepancias (ver Tabla I), lo que nos muestra que, aunque ha habido importantes avances, todavía es difícil modelar el comportamiento de sistemas con átomos mayores al hidrógeno y con interacciones electrostáticas.

Según cálculos *ab initio* al nivel MP2 de Katz *et al.*<sup>51</sup>, no hay mucha diferencia en la energía de un ion calcio con 6, 7 u 8 moléculas de agua en la primera esfera de hidratación con respecto al que tiene 6 en la primera y el resto en la segunda (energías relativas de 1.4 y 0.5 kcal/mol); sin embargo, las formas de menor energía son las que tienen seis en la primera capa y el resto en la segunda; lo que confirma la preferencia del ion calcio por formar especies hexacoordinadas.

Experimentalmente el número de coordinación depende de la concentración de la solución. El solvente tiende a solvatar los iones con el máximo número de coordinación disponible. Megyes *et al.*<sup>95</sup> estudiaron soluciones de ion calcio en agua con concentraciones de 1 a 6 M y reportaron hidratos estables de ion calcio hasta con 8 moléculas de agua; encontraron también que a mayor concentración de calcio, el número de coordinación es menor ya que la proporción de moléculas de agua-soluto disminuye y puede no ser suficiente para formar capas de hidratación de ocho moléculas de agua. En solución 1 M, ocho

moléculas de agua rodean al calcio; en soluciones más concentradas la unidad estructural posiblemente sea hexacoordinada. Resultados semejantes obtuvieron por dinámica molecular Todorova *et al.*<sup>104</sup>: para una concentración de 0.37 M el número de coordinación es 7.9 mientras que para 6.9 M es 6.2. Por un método experimental de rayos X, Fulton *et al.*<sup>47</sup> encontraron que el número de coordinación para ion calcio en agua es de  $7.2 \pm 1.2$ . En nuestro estudio consideramos el ion calcio hasta con 14 moléculas de agua, lo que correspondería a una concentración cercana a 4 M, por lo que el número de coordinación de seis concuerda con lo encontrado por estos autores.

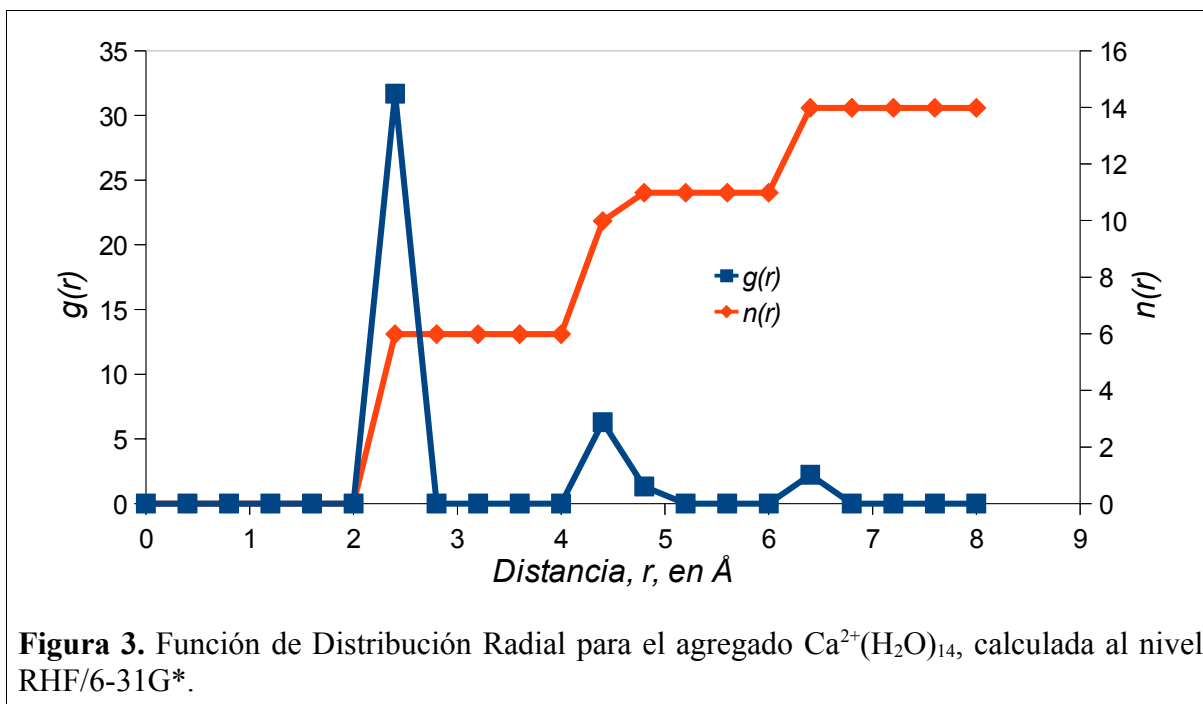
Nuestros resultados arrojan un valor de 2.45 Å para la distancia  $\text{Ca}^{2+}$ -O cuando lo calculamos con RHF/6-31G\*, lo que coincide con lo reportado por Megyes *et al.*<sup>95</sup>, quienes determinaron por difracción de rayos X valores entre 2.43 y 2.46 Å en la primera capa y por Fulton *et al.*<sup>47</sup>, quienes reportaron un valor de  $2.437 \pm 0.010$  Å para una disolución de ion calcio 6 m.

La formación de la segunda capa de solvatación del Ca(II) inicia con la séptima molécula de agua y va acompañada de la aparición de puentes de hidrógeno. Nuestras estructuras optimizadas muestran la formación de puentes de hidrógeno a partir de  $n=7$  y no para valores inferiores, así como lo demostraron Bush *et al.*<sup>108</sup> mediante un estudio experimental por espectroscopia de infrarrojo. Al agregar más moléculas de agua, estas se van enlazando entre sí formando cadenas o ciclos hasta con 14 puentes de hidrógeno para  $n=14$ . Las moléculas de agua en la primera capa donan uno o dos puentes de hidrógeno para cada molécula de agua en la segunda.

Dado el carácter desordenado del acomodo de las moléculas de agua en la segunda

capa, se adoptó como criterio la función de distribución radial (FDR) para definir la cantidad de dichas moléculas y su distancia promedio.

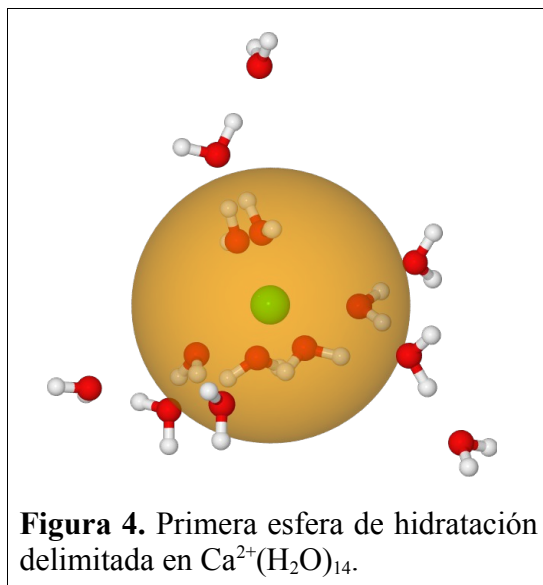
La FDR en el agregado  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{14}$  calculada al nivel RHF/6-31G\* (Figura 3) confirma que la primera capa de solvatación está formada por seis moléculas de agua ubicadas entre 2.0 y 2.8 Å, con un máximo en 2.4 Å; esto concuerda con los resultados experimentales de Megyes *et al.*<sup>95</sup> y de Fulton *et al.*<sup>47</sup> mencionados anteriormente y con los de Bakó *et al.*<sup>105</sup>, quienes encontraron que la primera capa de hidratación se ubica a 2.45 Å del ion central.



En la FDR determinada con nuestros cálculos al nivel RHF/6-31G\* advertimos que la segunda capa está conformada por cinco moléculas de agua con un máximo en 4.4 Å; además, aparecen indicios de la tercera. Al aumentar la cantidad de moléculas de agua, quedan más alejadas del ion central y la atracción de este sobre aquellas es menor ya que la carga ahora está apantallada por la primera capa de solvatación. Esto hace que las moléculas se acomoden

en la esfera correspondiente a una tercera capa sin haber llenado todo el espacio disponible en la segunda.

Existe considerable desacuerdo entre los valores reportados para la segunda capa de solvatación del  $\text{Ca(II)}$ <sup>94,100,105,109-111</sup>, lo que nos habla de las dificultades inherentes a su estudio. Nuestros resultados para el número de coordinación en la segunda capa de hidratación no coinciden con ninguno de los reportados por otros investigadores. En la definición de la estructura de las capas de hidratación intervienen diferentes factores, entre ellos los estéricos y los energéticos. Las configuraciones de menor energía encontradas en este trabajo para el ion calcio hidratado corresponden a geometrías en las que se completa la primera capa, luego se acomodan algunas moléculas de agua en la segunda y sobre ellas algunas más que, de acuerdo al criterio de la distancia al ion central, se ubican en la tercera, lo cual indica que la formación de puentes de hidrógeno entre estas y las de la segunda capa tiene mayor efecto estabilizante que la atracción por el ion central (ver Figura 4).



Recientemente, Lei y Pan<sup>109</sup> establecieron que la población en la segunda capa de hidratación, obtenida por métodos computacionales depende del modelo de crecimiento del agregado de ion calcio hidratado. Nosotros compensamos esta fuente de variabilidad desarrollando una búsqueda configuracional después de cada adición de agua, lo que elimina la dependencia de la historia del agregado.

El máximo para la segunda capa de hidratación resulta en 4.4 Å para nuestros cálculos tanto por RHF/6-31G\* como por MP2/Def2-SVP. Este valor queda dentro de lo reportado por otros autores, como Todorova *et al.*<sup>104</sup> y Bakó *et al.*<sup>105</sup> quienes, por dinámica molecular, encontraron que se extiende desde 3.5 hasta cerca de 5.0 Å del ion calcio, y Lei y Pan<sup>109</sup> reportan distancias de 4.20 a 4.48 Å.

**En resumen, para determinar la geometría de las especies en estudio y la estructura de las capas de hidratación, resulta más adecuado el método RHF/6-31G\* con la estrategia de hacer una búsqueda configuracional, que el MP2/Def2-SVP. Para nuestros objetivos, este último no es un nivel de teoría bien balanceado.**

#### **4.1.1.2 Energía de hidratación**

La Tabla IV muestra las energías corregidas con la energía de punto cero para el ion calcio y sus especies hidratadas, calculadas a los niveles RHF/6-31G\* y MP2/Def2-SVP.

Al comparar las energías obtenidas por los dos métodos utilizados, encontramos que las calculadas con Hartree-Fock resultan más altas debido a que este método sobreestima la repulsión electrónica<sup>140</sup>. El método MP2 sí considera la correlación electrónica, por lo que las energías calculadas por medio de él serán más apegadas a los valores reales, siempre que se

utilice con un conjunto de funciones base apropiado. La diferencia entre la energía calculada con RHF/6-31G\* y MP2/Def2-SVP es más marcada al aumentar la cantidad de moléculas de agua.

**Tabla IV.** Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en  $E_h$ , para  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ , calculadas a dos niveles de teoría.

n	RHF/6-31G* <sup>a</sup>	MP2/Def2-SVP <sup>b</sup>
0	-676.104010	*
1	-752.177731	-752.277373
2	-828.244380	-828.490248
3	-904.302592	-904.692373
4	-980.352639	-980.884400
5	-1056.390302	-1057.065589
6	-1132.420937	-1133.238955
7	-1208.441441	-1209.414676
8	-1284.459430	-1285.577547
9	-1360.475076	-1361.759481
10	-1436.487118	-1437.926631
11	-1512.494204	-1514.093291
12	-1588.503083	-1590.255939
13	-1664.512203	-1666.306990
14	-1740.517018	-1742.472096

\*No se calculó al nivel MP2 ya que en el ion calcio la capa de valencia está vacía, no hay electrones para correlacionar por MP2. <sup>a</sup> Calculadas con GAMESS. <sup>b</sup> Calculadas con ORCA.

La Tabla V presenta nuestros resultados de la energía de unión de las moléculas de agua al sistema Ca(II)-agua y los compara con los reportados por otros investigadores<sup>44,101,107</sup>.

Nuestros resultados con MP2/Def2-SVP y los de Pavlov *et al.*<sup>106</sup> con el método DFT B3LYP/6-311+G(2d,2p) coinciden con los experimentales reportados por Carl *et al.*<sup>44</sup> y se encuentran dentro del error experimental. Los calculados con el método RHF/6-31G\* son más negativos.

<b>Tabla V.</b> Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $n=1-14$ a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con diferentes métodos.					
$n$	RHF/6-31G* <sup>a</sup>	MP2/Def2-SVP <sup>a</sup>	DFT B3LYP/6-311+G(2d,2p) <sup>b</sup>	Dinámica molecular <sup>c</sup>	Experimental <sup>d</sup>
1	-53.94		-56.90	-36.57	
2	-49.50	-45.49	-47.50	-35.35	$-49.6 \pm 4.2$
3	-44.20	-38.74	-42.00	-33.25	$-40.6 \pm 2.1$
4	-39.08	-32.41	-35.60	-31.20	$-33.7 \pm 2.1$
5	-31.31	-25.61	-27.70	-27.74	$-26.8 \pm 1.8$
6	-26.90	-20.70	-24.70	-26.50	$-23.5 \pm 2.1$
7	-20.54	-22.17	-13.80	-17.53	$-14.3 \pm 2.5$
8	-18.96	-14.11	-8.80	-17.25	$-13.6 \pm 3.0$
9	-17.49	-26.07		-36.57	
10	-15.23	-16.80			
11	-12.12	-16.49			
12	-13.25	-13.97			
13	-13.40	56.06			
14	-10.70	-15.51			

<sup>a</sup> Este trabajo. <sup>b</sup> Referencia [<sup>107</sup>]. <sup>c</sup> Referencia [<sup>101</sup>]. <sup>d</sup> Referencia [<sup>45</sup>].

Si comparamos las tendencias en los resultados numéricos vemos que las primeras moléculas de agua aportan mayor estabilización al sistema ya que son las más fuertemente

atraídas y compensan la carga del ion calcio. En general, la energía de unión disminuye al aumentar la cantidad de moléculas de agua, lo cual se atribuye a la saturación gradual de los sitios de hidratación del catión<sup>141</sup> y a que al ubicarse más lejos del ion central, las moléculas de agua son menos atraídas por él.

La Tabla VI presenta nuestros resultados de la entalpía de hidratación estándar diferencial para el ion calcio y los compara con algunos valores reportados, tanto teóricos<sup>52,96,103</sup> como experimentales<sup>92,96</sup>.

**Tabla VI.** Entalpía diferencial estándar a 298.15 K ( $\Delta H^\circ_d$ ), en kcal/mol, para  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-14$ .

$n$	RHF/6-31G* <sup>a</sup>	RHF/6-31+G* <sup>b</sup>	MP2/Def2-SVP <sup>a</sup>	MP2(FULL)/HUZSP*( $p,d$ )/RHF/HUZSP*( $p$ ) <sup>c</sup>	B3LYP/6-311++G(d,p) <sup>d</sup>	Experimental
1	-53.13	-55.0		-56.1	-56.5	
2	-47.80	-48.1	-46.90	-51.6	-48.5	
3	-42.51	-43.1	-39.71	-47.9	-42.9	
4	-38.01	-37.5	-33.13	-42.70		
5	-29.02	-30.1	-25.91	-34.20		-26.7 <sup>e</sup>
6	-25.37	-27.2	-20.96	-31.80		-22.0 <sup>e</sup> -25.3 <sup>d</sup>
7	-18.31		-22.87	-21.40		-16.9 <sup>d</sup> -17.7 <sup>e</sup>
8	-16.72		-15.58	-20.30		
9	-15.37		-26.99	-13.70		
10	-13.17		-17.65			
11	-10.47		-17.43			
12	-11.34		-14.58			
13	-11.31		55.57			
14	-9.16		-16.72			

<sup>a</sup> Este trabajo. <sup>b</sup> Referencia [103]. <sup>c</sup> Referencia [52]. <sup>d</sup> Referencia [96]. <sup>e</sup> Referencia [92].

El comportamiento de la entalpía estándar para la hidratación secuencial del ion calcio



es muy semejante al de la energía de unión de las moléculas de agua al mismo sistema. Las contribuciones a la entalpía de enlace Ca(II)-agua se pueden dividir en atracciones electrostáticas ion-dipolo, transferencia de carga del agua al ion, efectos de polarización y repulsiones agua-agua<sup>96</sup>. Este último factor es más importante a medida que aumenta la cantidad de moléculas de agua y causa una disminución en la estabilización que le brinda al sistema la adición de una más. Además, las moléculas de agua de las capas exteriores son menos atraídas por el ion calcio y más por otras moléculas de agua.

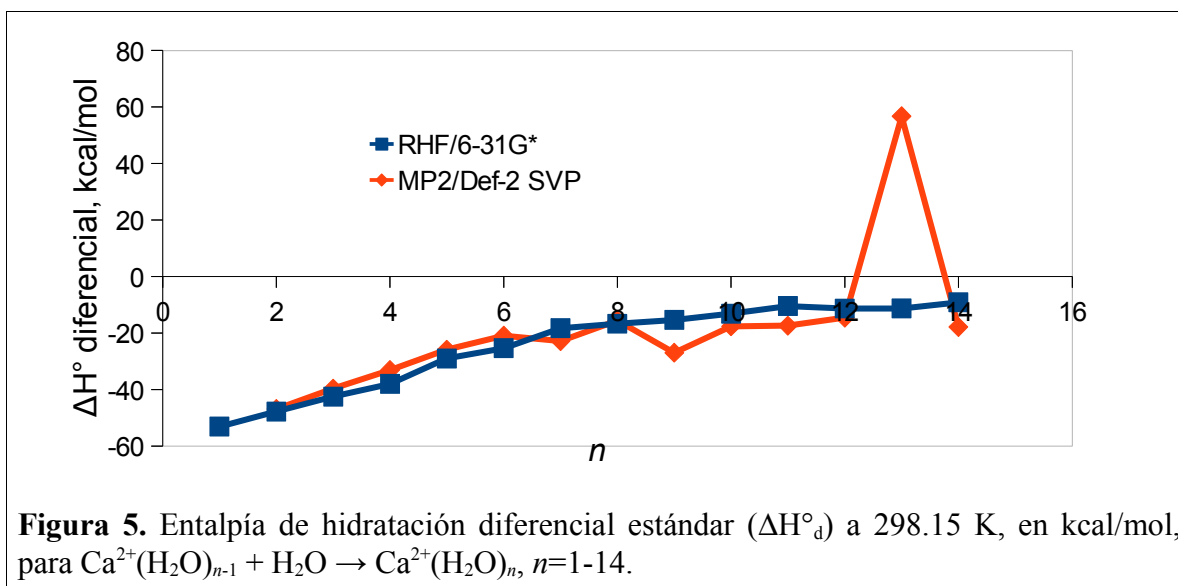
En la Tabla VI comparamos nuestros resultados de las entalpías de hidratación diferenciales para el ion calcio contra las calculadas por Merrill *et al.*<sup>102</sup> con el método de Hartree-Fock, Katz *et al.*<sup>51</sup> con MP2 y Peschke *et al.*<sup>96</sup> con DFT-B3LYP, así como algunos valores experimentales reportados por Rodriguez-Cruz *et al.*<sup>92</sup> y Peschke *et al.*<sup>96</sup>. En general, nuestros resultados indican que el proceso de hidratación es menos exotérmico que los reportados para un mismo método, aunque con un conjunto de bases diferente.

Consideramos que la referencia principal deben ser los valores experimentales y, siempre que es posible, contra ellos nos comparamos. En este caso observamos que nuestros cálculos con HF son los que mejor coinciden con los valores experimentales, presentando un error inferior al 9 % en promedio, mientras que con MP2/Def2-SVP el error llega a 29 %.

La Figura 5 muestra que la entalpía de hidratación diferencial ( $\Delta H^{\circ}_d$ ) para el ion calcio calculada al nivel RHF/6-31G\* tiene un comportamiento regular, en el que cada molécula de agua agregada al sistema lo estabiliza menos porque al quedar más lejos del ion central es menor su interacción con él, además de que los efectos estéricos van cobrando mayor importancia. El comportamiento del proceso de hidratación modelado con MP2/Def2-SVP

muestra un aumento muy pronunciado al agregar la decimotercera molécula de agua.

Algunos autores reportan la entalpía de hidratación estándar total. La Tabla VII muestra una comparación entre nuestros resultados al nivel RHF/6-31G\* y los de Merrill *et al.*<sup>102</sup> y Glendening y Feller<sup>142</sup>; los nuestros se ubican entre los resultados de las dos referencias mencionadas, lo cual es aceptable. Además, se tiene la ventaja del menor costo computacional del método utilizado en este trabajo.



La Figura 6 muestra la entalpía estándar total para el proceso de hidratación del ion calcio. El comportamiento de esta propiedad termodinámica, calculada con RHF/6-31G\* es bastante regular. La curva ajustada corresponde a una ecuación de la forma

$$\Delta H_t^\circ = \Delta H_\infty^\circ + \frac{a}{(n+x)} + \frac{b}{(n+x)^2} \quad (13)$$

donde  $\Delta H_t^\circ$  es la entalpía total de hidratación calculada,  $\Delta H_\infty^\circ$  es la entalpía total de hidratación a dilución infinita,  $a$ ,  $b$  y  $x$  son parámetros de ajuste y  $n$  es la cantidad de

moléculas de agua en el agregado. Para el proceso  $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ , la ecuación queda

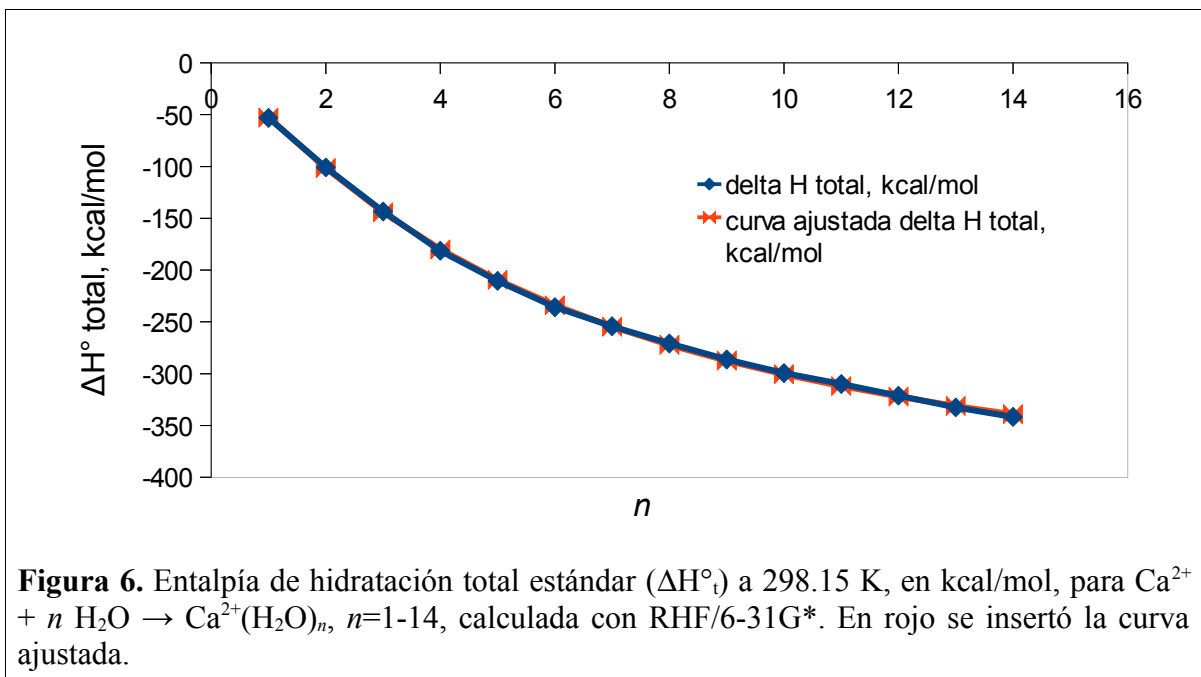
$$\Delta H_i^\circ = -481.748 + \frac{2641.963}{(n+3)} - \frac{3706.507}{(n+3)^2} \quad (14)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9998 y un error estándar en el término independiente de 2.5. De aquí estimamos que la entalpía de hidratación a dilución infinita es de  $-481.748$  kcal/mol.

**Tabla VII.** Entalpía total estándar ( $\Delta H_i^\circ$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ .

<i>n</i>	RHF/6-31G*	RHF/6-31+G*		MP2/6-31+G*	
	a	b	c	b	c
1	-53.13	-55.0	-53.0	-58.0	-53.5
2	-100.93	-103.1	-99.9	-109.3	-100.8
3	-143.44	-146.2	-142.2	-153.9	-143.5
4	-181.45	-183.7	-179.3	-193.7	-181.0
5	-210.47	-213.8	-208.8	-226.6	-211.1
6	-235.84	-241.0	-235.3	-257.2	-238.3
7	-254.15				
8	-270.87				
9	-286.23				
10	-299.40				
11	-309.86				
12	-321.2				
13	-332.51				
14	-341.67				

<sup>a</sup> Este trabajo. <sup>b</sup> Referencia [103]. <sup>c</sup> Referencia [93].



A medida que el número de moléculas de agua aumenta, la variación en la entalpía total de hidratación es cada vez menor, lo que indica una menor estabilización. La explicación es que la atracción entre el ion calcio y las moléculas de agua se ve disminuida porque la distancia promedio entre ellos va aumentando por efectos estéricos.

En la Tabla VIII comparamos la diferencia en la energía libre de Gibbs calculada en este trabajo para la hidratación secuencial del ion calcio con valores reportados por otros investigadores<sup>93,96,143</sup>. Nuestros resultados obtenidos con el método de Hartree-Fock concuerdan mejor con los valores experimentales encontrados.

Es pertinente hacer la aclaración de que en cálculos teóricos *ab initio* se le reconoce más certidumbre a los valores entálpicos que a los de la energía de Gibbs debido a la dificultad

de cálculo del término entrópico.

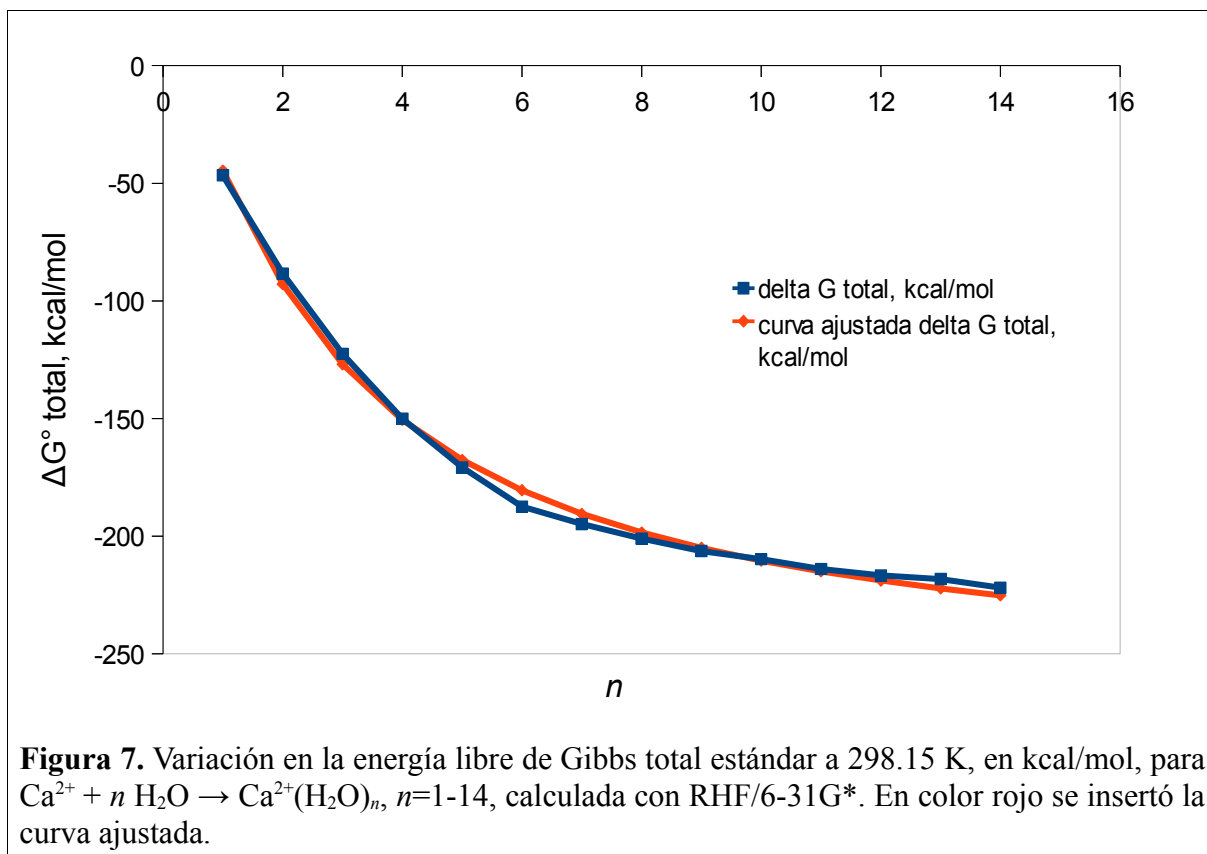
**Tabla VIII:** Variación en la energía libre de Gibbs diferencial a 298.15 K ( $\Delta G^\circ_d$ ), en kcal/mol, para  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ .

$n$	Cálculos matemáticos <sup>a</sup>	B3LYP/6-31+ +G(d, p) <sup>b</sup>	RHF/6-31G* <sup>c</sup>	MP2/Def2-SVP <sup>c</sup>	Experimental
1		-49.5	-46.64		
2	-49.8	-42.3	-41.78	-36.69	
3	-42.7	-34.4	-34.08	-30.68	
4	-35.6		-27.58	-24.08	
5	-28.5		-20.73	-17.26	
6	-21.3		-16.66	-12.50	-16.1 <sup>b</sup>
7	-14.2		-7.39	-13.39	-10.9 <sup>b</sup>
8	-7.1		-6.20	-4.16	
9			-5.25	-16.22	-8.0 <sup>d</sup>
10			-3.44	-7.52	-7.7 <sup>d</sup>
11			-4.23	-8.25	-7.2 <sup>d</sup>
12			-2.76	-4.61	-7.0 <sup>d</sup>
13			-1.49	67.75	
14			-3.71	-9.48	

<sup>a</sup> Referencia [<sup>93</sup>], valores calculados con la ecuación propuesta por el autor a partir de los resultados de Pavlov *et al.*<sup>107</sup> para la energía sucesiva de unión de agua. <sup>b</sup> Referencia [<sup>96</sup>]. <sup>c</sup> Este trabajo. <sup>d</sup> Referencia [<sup>143</sup>].

Rais y Okada<sup>93</sup> encontraron que las energías de hidratación de iones están cuantizadas y que obedecen a una ecuación que ellos proponen. Nosotros no encontramos esa tendencia en nuestros resultados. Además, ellos utilizaron resultados de Pavlov *et al.*<sup>106</sup> de la energía de

unión (no energía libre de Gibbs) para aplicar la ecuación que proponen y reportar energía libre de Gibbs del proceso y a eso atribuimos la discrepancia entre sus resultados y los nuestros.



La Figura 7 presenta la variación en la energía libre de Gibbs para la hidratación total ( $\Delta G^\circ_t$ ) del ion calcio. Se vuelve más negativa a medida que aumenta la cantidad de moléculas de agua. La curva ajustada corresponde a una ecuación de la forma

$$\Delta G_t^\circ = \Delta G_\infty^\circ + \frac{a}{(n+x)} + \frac{b}{(n+x)^2} \quad (15)$$

donde  $\Delta G_t^\circ$  es la energía libre total de hidratación calculada,  $\Delta G_\infty^\circ$  es la energía libre total de hidratación a dilución infinita,  $a$ ,  $b$  y  $x$  son parámetros de ajuste y  $n$  es la cantidad de

moléculas de agua en el agregado. Para el proceso  $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ , la ecuación queda

$$\Delta G_t^\circ = -268.892 + \frac{686.872}{(n+1)} - \frac{476.560}{(n+1)^2} \quad (16)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9957 y un error estándar en el término independiente de 3.6. De aquí estimamos que la energía libre total de hidratación a dilución infinita es de  $-268.892$  kcal/mol.

**De acuerdo al análisis de los resultados de los cálculos *ab initio* realizados en este trabajo para simular el comportamiento del ion calcio, encontramos que el modelo de disolvente explícito, con el método RHF/6-31G\* representa adecuadamente a los agregados  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$  y permite obtener los parámetros geométricos, el número de coordinación, la estructura de la capa de solvatación, su contenido energético y las variaciones de energía asociadas al proceso de hidratación.** Comparamos nuestros resultados con los experimentales reportados en literatura siempre que fue posible, y en caso de no encontrarse, utilizamos como referencia resultados teóricos de mayor nivel al nuestro. Se tomó como especie de prueba el ion calcio porque es del que se encontraron mayor cantidad de referencias.

**En vista del buen desempeño del método utilizado, se aplica para el estudio de las demás especies que se abordan en este trabajo.**

#### **4.1.2 Ion oxalato**

Como parte del proceso de validación del método (RHF/6-31G\* o MP2/Def2-SVP)

con el modelo de solvente explícito, se simuló el proceso de hidratación del ion oxalato. Este ion tiene en común con el ion calcio que es divalente, pero en este caso la carga se encuentra deslocalizada, además el oxalato es de mayor tamaño y no es esférico, por lo que se esperaba una capa de hidratación asimétrica.

#### **4.1.2.1 Capa de solvatación**

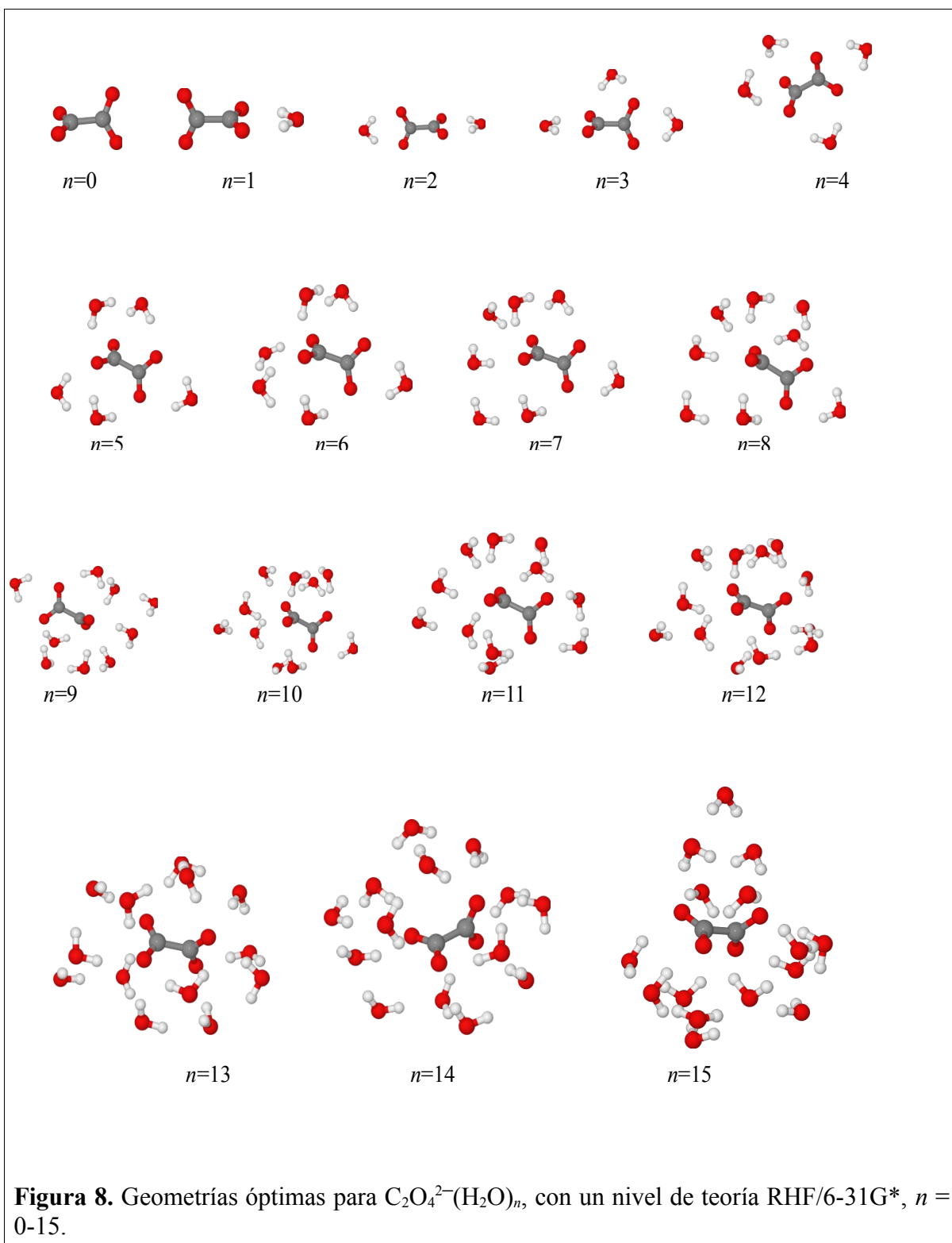
Se realizó la optimización y el análisis de frecuencias vibracionales para el ion oxalato hasta con 15 moléculas de agua. La Figura 8 muestra las geometrías óptimas.

La carga negativa del ion oxalato ejerce un campo eléctrico y, por lo tanto, produce una atracción electrostática entre él y los dipolos de la molécula de agua, los cuales quedan formando una esfera a su alrededor orientada de tal forma que los hidrógenos apuntan hacia los oxígenos del oxalato. Cuanto más intenso sea el campo del ion, más moléculas de agua atraerá hacia sí.

Cada vez que se agrega una molécula de agua va cambiando la conformación del ion oxalato debido a que el espacio disponible disminuye, como se aprecia en la Figura 8, y a que se van compensando parcialmente las cargas negativas del ion por gracias a los dipolos del agua.

El ion oxalato tiene planos O-C-O ortogonales cuando se encuentra en fase gas, las distancias de enlace C-C y C-O son de 1.55 y 1.25 Å, respectivamente; los ángulos O-C-O y C-C-O son de 126.3 y 116.8°.





La Tabla IX presenta los parámetros geométricos obtenidos para  $C_2O_4^{2-}(H_2O)_n$ ,  $n=0, 1, 6, 12$  y  $15$ , y se comparan con algunos obtenidos también por métodos teóricos por otros investigadores<sup>114,115</sup>.

**Tabla IX.** Parámetros geométricos optimizados para  $C_2O_4^{2-}(H_2O)_n$ .

$n$	0		1		6		12	15		
	a	b	a	b	a	b	a	c	d	a
Longitud de enlace C-C, Å	1.55	1.57	1.55	1.57	1.54		1.53	1.54	1.54	1.53
Longitud de enlace C-O, Å	1.25	1.27	1.24	1.27	1.24		1.24	1.27	1.26	1.24
			1.24		1.24		1.24		1.26	1.24
			1.25		1.24		1.24		1.26	1.24
			1.25		1.25		1.25		1.27	1.25
Ángulo de enlace O-C-O, °	126.3		125.5		126.3		125.4	126.4	125.2	126.5
			127.5		126.6		127.4		127.4	126.8
Ángulo de enlace O-C-C, °	116.8		116.2		116.6		115.9	116.6	116.1	115.9
			116.3		116.8		116.7		116.5	116.5
			117.2		116.8		117.1		117.3	116.7
			117.2		116.9		117.5		117.4	117.6
Ángulo diedro, °	90.0	90.0	90.0	71.3	70.0	83.7	79.9	82.1	60.5	71.8
Puentes de hidrógeno oxalato-agua			2 <sup>c</sup>	2	9 <sup>c</sup>	9	12 <sup>c</sup>	12	12	12 <sup>c</sup>
Puentes de hidrógeno agua-agua					3 <sup>c</sup>	1	11 <sup>c</sup>	12	13	17 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Este trabajo, RHF/6-31G\*. <sup>b</sup> Referencia [<sup>115</sup>], B3LYP/TZVP+. <sup>c</sup> Referencia [<sup>116</sup>], en su isómero más estable, B3LYP/6-31+G\*\*. <sup>d</sup> Este trabajo, MP2/Def2-SVP. <sup>e</sup> Para la definición de los puentes de hidrógeno se adoptó el criterio de Xenides *et al.* (citado en la Referencia [<sup>47</sup>]) para puentes de hidrógeno agua-agua.

A medida que el número de moléculas de agua aumenta, estas van formando una esfera alrededor del ion, lo que provee mayor estabilidad, reduce la longitud de los enlaces C-O y los hace ligeramente diferentes entre sí, los ángulos de enlace varían  $\pm 1^\circ$ . La solvatación causa que el ángulo diedro O-C-C-O disminuya desde  $90.0^\circ$  para  $C_2O_4^{2-}$  hasta  $66.4^\circ$  para  $C_2O_4^{2-}(H_2O)_5$ , aumentando de nuevo para dar valores entre  $70.0$  y  $80.0^\circ$  para  $n$  entre  $6$  y  $15$ ,

respectivamente, con RHF/6-31G\*. Esto indica que a medida que el número de moléculas de agua aumenta, la carga negativa sobre los oxígenos del oxalato es compensada por los polos positivos del agua y así el ion oxalato se estabiliza, sin exigir para ello la planaridad del ion, ubicándose en el centro del agregado de agua (Figura 8). El comportamiento que observamos a partir de nuestros cálculos con el método RHF/6-31G\* concuerda con el obtenido por Gao y Liu<sup>115</sup> al nivel de teoría B3LYP/6-31+G\*\* y por Wang *et al.*<sup>114</sup> con B3LYP/TZVP+ (Ver Tabla IX).

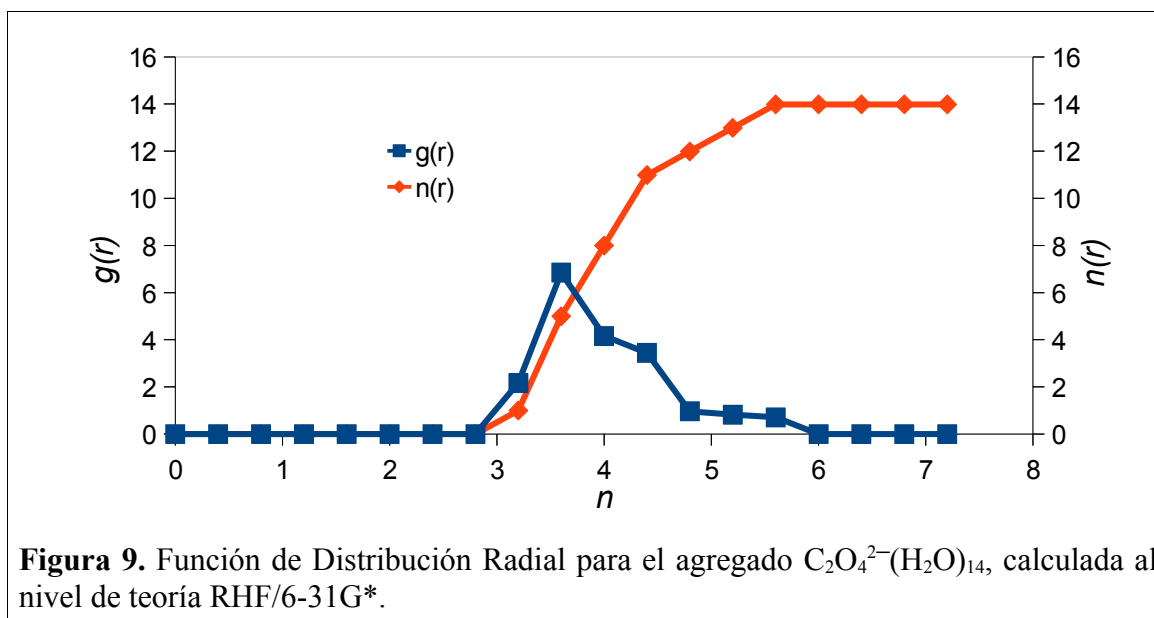
El dianión se estabiliza debido a que las interacciones dipolo-dipolo y las fuerzas de repulsión intramoleculares de Coulomb disminuyen a medida que aumentan las moléculas de agua<sup>115</sup> y además, aumenta la formación de puentes de hidrógeno, lo que contribuye a deslocalizar la carga del oxalato y, por lo tanto, a la estabilización del agregado.

En lo que respecta a la formación de puentes de hidrógeno, el desarrollo de nuestra simulación es muy semejante al de Wang *et al.*<sup>114</sup>: Las primeras cuatro moléculas de agua se enlazan fuertemente al oxalato (como se confirmará más adelante en la Tabla X), cada una formando dos puentes de H oxalato-agua. El hecho de que una molécula de agua enlace por puente de hidrógeno a dos oxígenos de los dos carboxilatos es lo que reduce el ángulo diedro en el oxalato. La quinta y la sexta moléculas de agua forman solo un puente con el oxalato y otro agua-agua. Al aumentar la cantidad de moléculas de agua, aumenta la cantidad de puentes de hidrógeno que acepta cada oxígeno del oxalato, hasta llegar a tres para cada uno; van aumentando también los puentes agua-agua, hasta llegar a 17 en el agregado con 15 aguas.

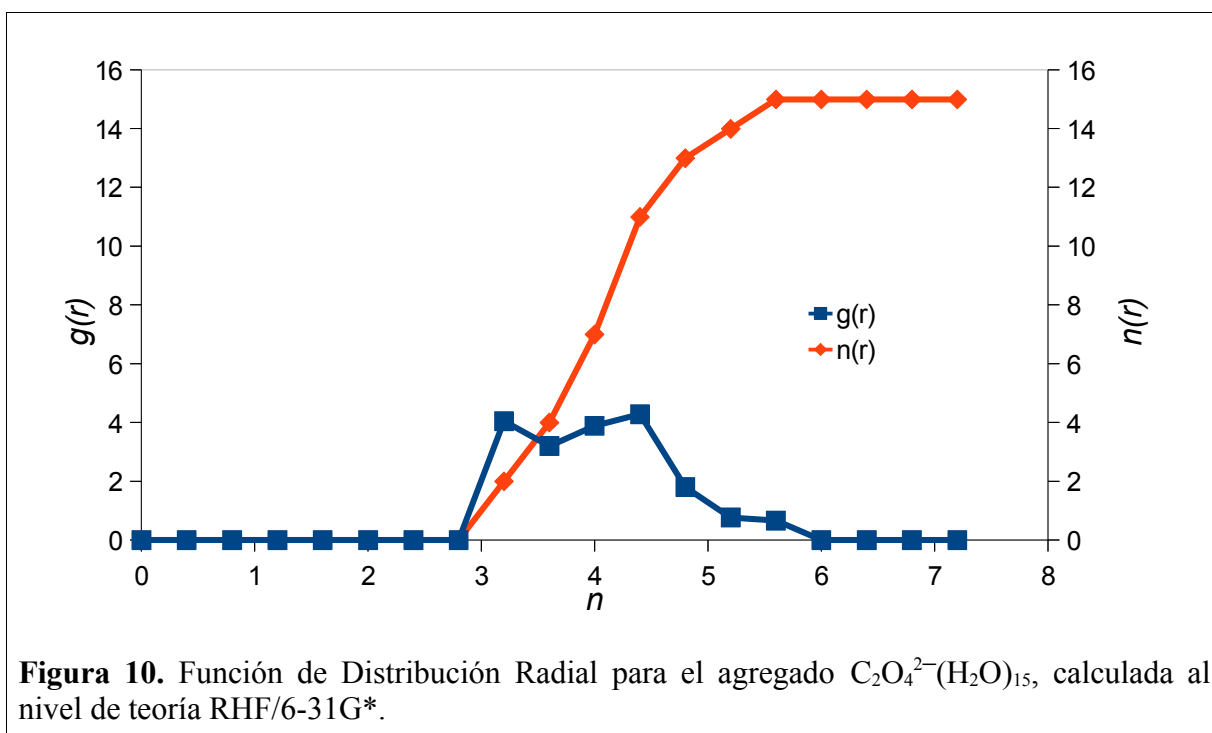
Las longitudes de los puentes de hidrógeno en nuestro mínimo energético para  $C_2O_4^{2-}(H_2O)_{12}$  con RHF/6-31G\* están entre 1.85 y 2.23 Å, en concordancia con las reportadas

por Gao y Liu<sup>115</sup> (entre 1.83 y 2.14 Å) para la misma especie pero utilizando el nivel de teoría B3LYP/6-31+G\*\*. En el isómero más estable, ellos reportaron que se forman cuatro grupos de moléculas de agua, cada uno con tres de ellas en un ciclo, los enlaces O-H remanentes apuntan en la misma dirección para solvatar los átomos de O cargados del oxalato, lo que le confiere estabilidad a la estructura y reduce las distancias interatómicas. En contraste, nuestras estructuras optimizadas obtenidas por RHF/6-31G\* no son simétricas. En estas estructuras encontramos que los oxígenos del oxalato forman ciclos hasta con seis moléculas de agua, pero no observamos los ciclos de (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> reportados por Gao y Liu<sup>115</sup> para C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>

Se incluyen en la Tabla IX los parámetros geométricos para C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> calculados con MP2/Def2-SVP, observando que no hay gran diferencia con respecto a los obtenidos con RHF/6-31G\*, salvo en el caso del ángulo diedro. Como ocurrió con los cálculos para los agregados de ion calcio hidratado, el método de Hartree-Fock utilizado en este trabajo resulta más adecuado que el MP2 para encontrar las geometrías óptimas de las especies en estudio.

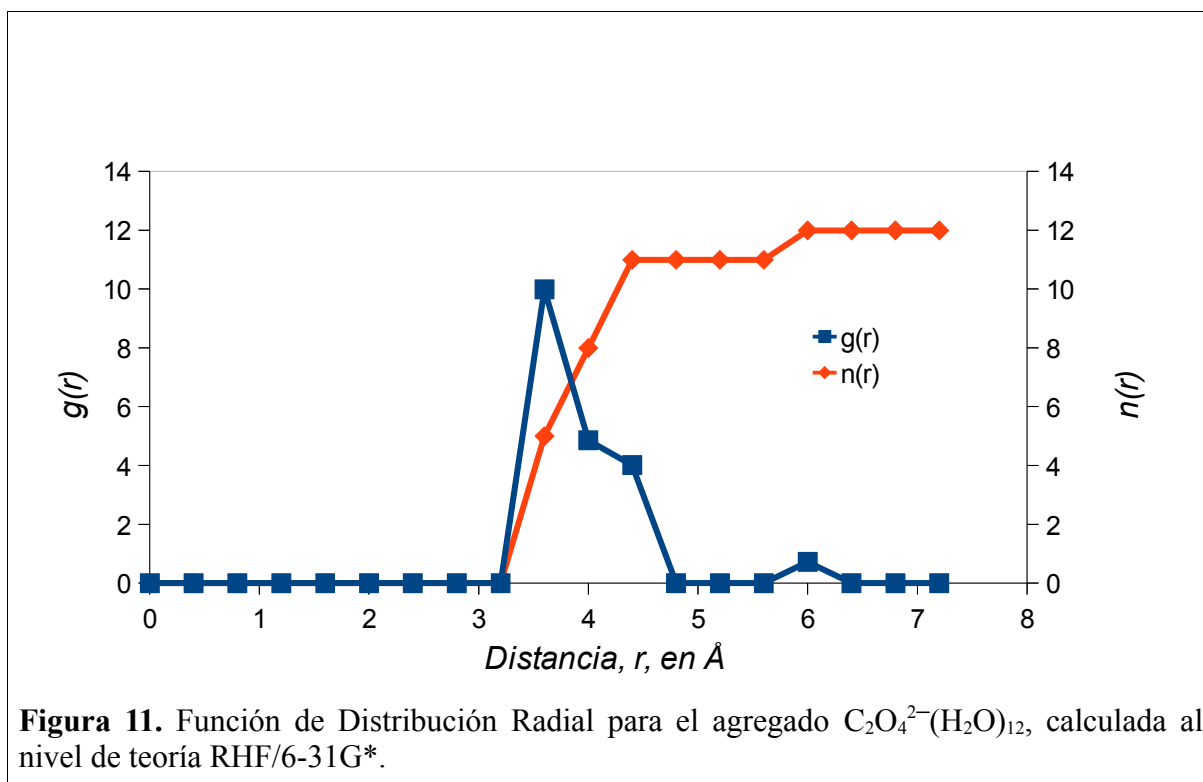


Las Figuras 9 y 10 presentan la FDR calculada al nivel RHF/6-31G\* para los agregados  $C_2O_4^{2-}(H_2O)_{14}$  y  $C_2O_4^{2-}(H_2O)_{15}$ , respectivamente. Encontramos una primera esfera de hidratación poco definida que incluye todas las moléculas de agua en cada agregado distribuidas entre 2.8 y 6.0 Å, con una densidad máxima en 3.6 Å en el primer caso y entre 3.2 y 4.4 Å en el segundo. Gao y Liu<sup>115</sup> por el método teórico B3LYP/6-31+G\*\* y Wang *et al.*<sup>113</sup> por espectroscopía de fotoemisión de rayos X determinaron un número de coordinación de 12, con las moléculas de agua ubicadas entre 3.0 y 4.8 Å, con un máximo en 3.6 Å. Gao y Liu<sup>115</sup> encontraron que el máximo de la FDR para la primera capa se ubica en 3.4 Å; atribuimos la diferencia de nuestro resultado con este a la mayor simetría que presentan sus estructuras.



El mismo cálculo, pero para el agregado  $C_2O_4^{2-}(H_2O)_{12}$ , arrojó un número de coordinación de 11 moléculas de agua, ubicadas entre 3.2 y 4.8 Å en una esfera poco definida, con un máximo en 3.6 Å, como puede verse en la Figura 11.

La discrepancia entre el número de coordinación para los agregados de ion oxalato con 12, 14 y 15 moléculas de agua es atribuible a que este ion no es esférico y además puede adoptar diferentes conformaciones; es difícil, por lo tanto, que las moléculas de agua se acomoden de manera simétrica alrededor de él. Por otro lado, al haber mayor cantidad de moléculas de agua, estas se pueden compactar por las atracciones dipolo-dipolo con la consiguiente formación de puentes de hidrógeno entre ellas (ver Tabla IX) y permitir la interacción directa entre el ion y hasta 15 moléculas de agua.



Se considera en este trabajo que es más adecuado calcular la FDR con la especie más hidratada disponible, a fin de aproximarnos más al comportamiento que tendrán las especies en un medio líquido. Por lo tanto, el número de coordinación que utilizaremos para el ion oxalato en agua, calculado al nivel RHF/6-31G\* es quince.

#### 4.1.2.2 Energía de hidratación

Las energías corregidas con la energía de punto cero para el ion oxalato y sus especies hidratadas, calculadas a los niveles RHF/6-31G\* y MP2/Def2-SVP se presentan en la Tabla L, en el APÉNDICE A.

Como se observó en la Tabla V, referida al ion calcio, las energías calculadas con RHF/6-31G\* son más altas que las calculadas con MP2/Def2-SVP, por las razones anteriormente explicadas<sup>101</sup>. Existe una relación lineal entre la energía y el número de moléculas de agua, dando valores más negativos a mayor hidratación ya que esto estabiliza a la especie por la formación de puentes de hidrógeno que compensan la carga del ion.

La Tabla X presenta las energías de unión secuencial de las moléculas de agua al ion oxalato.

En este trabajo decidimos no hacer la corrección por la superposición de las funciones base dado que no hay una evidencia de que mejoren los resultados con este procedimiento en sistemas como el que se estudia<sup>52,144</sup>.

El mayor efecto estabilizante sobre el oxalato lo tienen las primeras dos moléculas de agua porque cada uno de sus hidrógenos tiene la capacidad de enlazar por puente de hidrógeno a un oxígeno del oxalato, como lo observaron Wang *et al.*<sup>114</sup>. La tercera y la cuarta también interaccionan con el ion oxalato por puente de hidrógeno, pero los oxígenos ya tenían su carga parcialmente compensada con los primeros hidrógenos y eso hace que la estabilización no sea tan grande. Los puentes de hidrógeno oxalato-agua son más estabilizantes que los agua-agua porque la interacción carga-dipolo es más fuerte que la dipolo-dipolo, pero cuando las cargas electrostáticas en el oxalato están compensadas, las moléculas de agua adicionales forman

puentes de hidrógeno entre ellas aportando una estabilización neta menor.

**Tabla X.** Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema  $C_2O_4^{2-}(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow C_2O_4^{2-}(H_2O)_n$ ,  $n=1-15$ , a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con diferentes métodos teóricos.

$n$	RHF/6-31G* <sup>a</sup>	DFT B3LYP/6-31+G** <sup>b</sup>
1	-29.15	
2	-26.78	
3	-22.48	
4	-21.19	
5	-12.74	
6	-16.98	-15.70
7	-16.66	-15.20
8	-14.89	-14.00
9	-13.32	-14.70
10	-13.32	-13.60
11	-10.73	-14.10
12	-10.99	-13.20
13	-11.88	
14	-9.15	
15	-14.53	

<sup>a</sup> Este trabajo. <sup>b</sup> Referencia [116], con corrección por BSSE.

Una energía de unión secuencial cercana a 15 kcal/mol o mayor indica una fuerte interacción por solvatación<sup>115</sup>, como en estos agregados para  $n \leq 8$ . A medida que  $n$  se incrementa, la energía de estabilización decrece, lo cual es consistente con el comportamiento general de otros agregados hidratados. Gao y Liu<sup>115</sup> reportaron una tendencia similar a la



nuestra, pero su diferencia de energía entre  $n=6$  y  $n=12$  es menor. Ellos utilizaron un nivel de teoría más alto que el de nosotros y encontraron estructuras altamente simétricas.

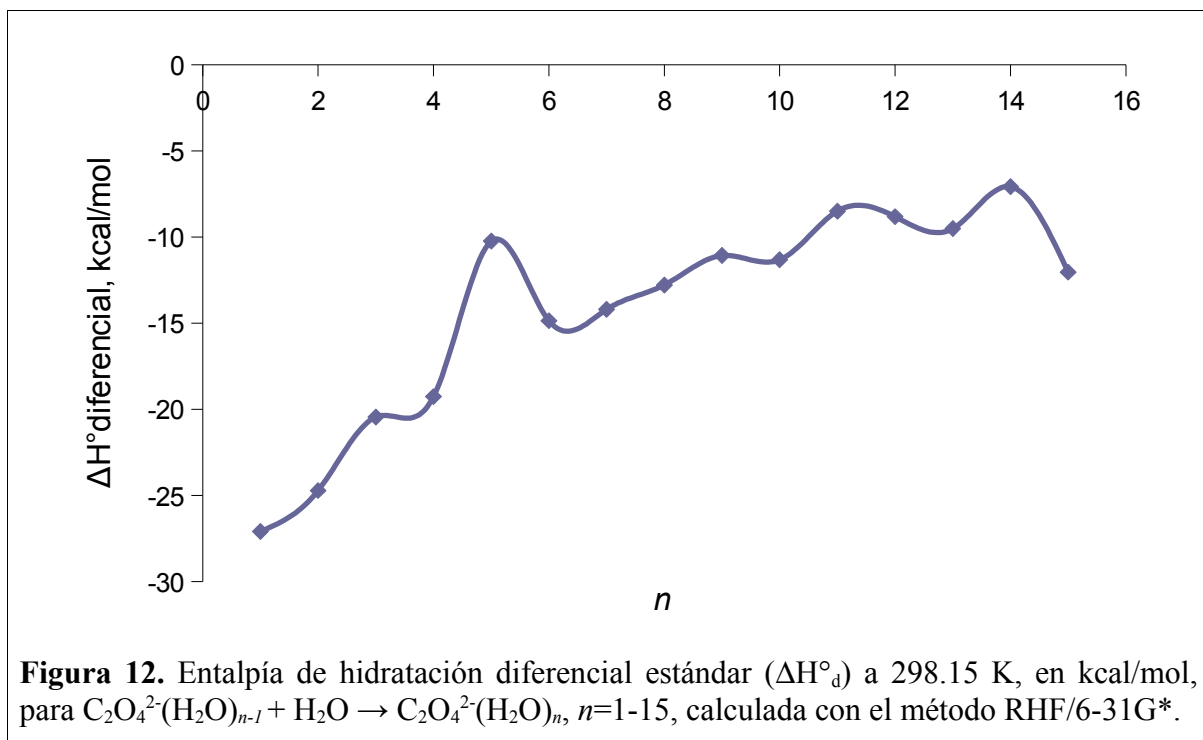
La Tabla XI y la Figura 12 presentan los resultados para la diferencia de entalpía asociada con la hidratación secuencial del ion oxalato.

**Tabla XI.** Entalpía diferencial estándar ( $\Delta H^\circ_d$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para  $C_2O_4^{2-}(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow C_2O_4^{2-}(H_2O)_n$ ,  $n=1-15$ , calculada con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\Delta H^\circ_d$
1	-27.08
2	-24.71
3	-20.44
4	-19.26
5	-10.23
6	-14.85
7	-14.20
8	-12.78
9	-11.07
10	-11.32
11	-8.49
12	-8.81
13	-9.51
14	-7.07
15	-12.04

Para una cantidad pequeña de moléculas de agua es fácil ver la diferencia en la

estabilización para la adición de una más, pero para  $n=5$  o mayor, la contribución debida a la formación de puentes de hidrógeno oxalato-agua y agua-agua se neutraliza con los efectos estéricos y repulsiones agua-agua.

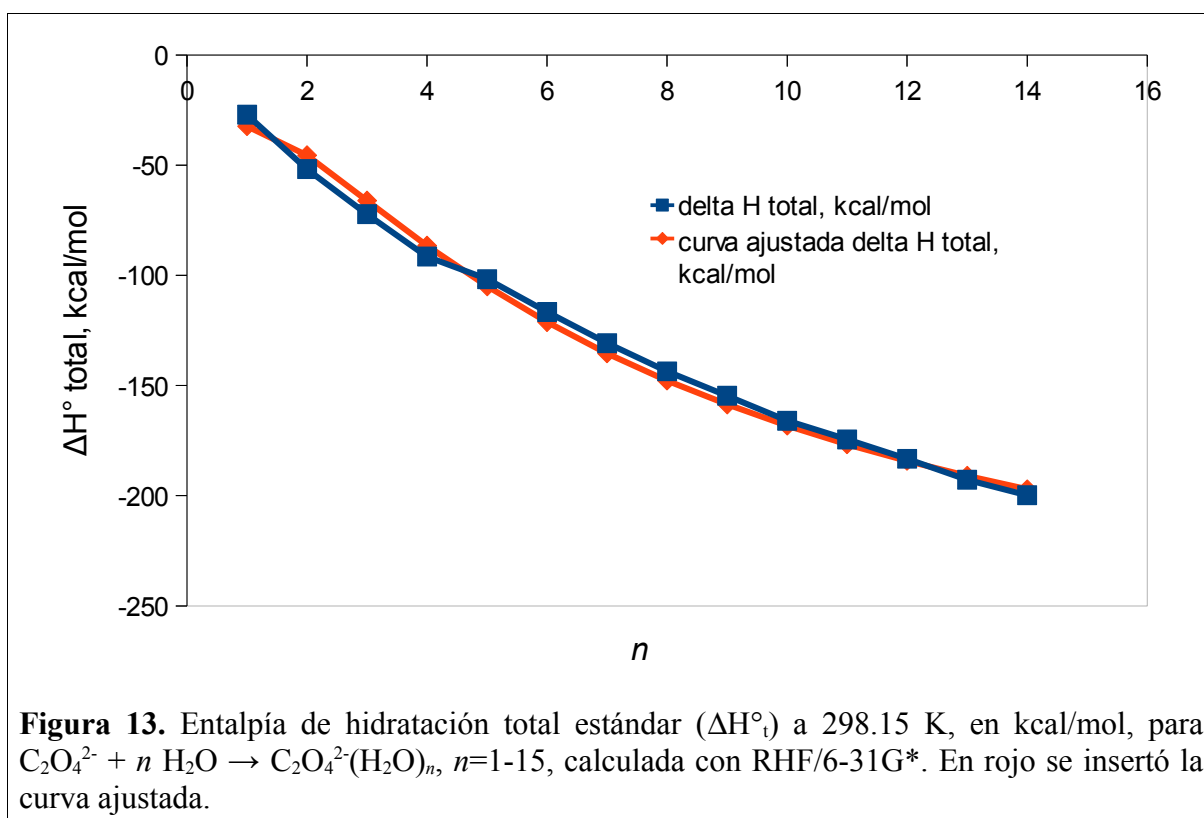


Observamos valores más negativos en la entalpía diferencial para la hidratación del ion calcio que para la del oxalato debido a que la carga está más localizada en el calcio y esto permite una interacción electrostática más fuerte con las moléculas de agua (comparar Tablas VI y XI).

La Figura 13 muestra la entalpía total estándar para el proceso de hidratación del ion oxalato. En general, el comportamiento de esta propiedad termodinámica es muy regular, resultando más negativa a mayor cantidad de moléculas de agua, lo que indica una mayor estabilización del agregado. La curva ajustada corresponde a la ecuación:

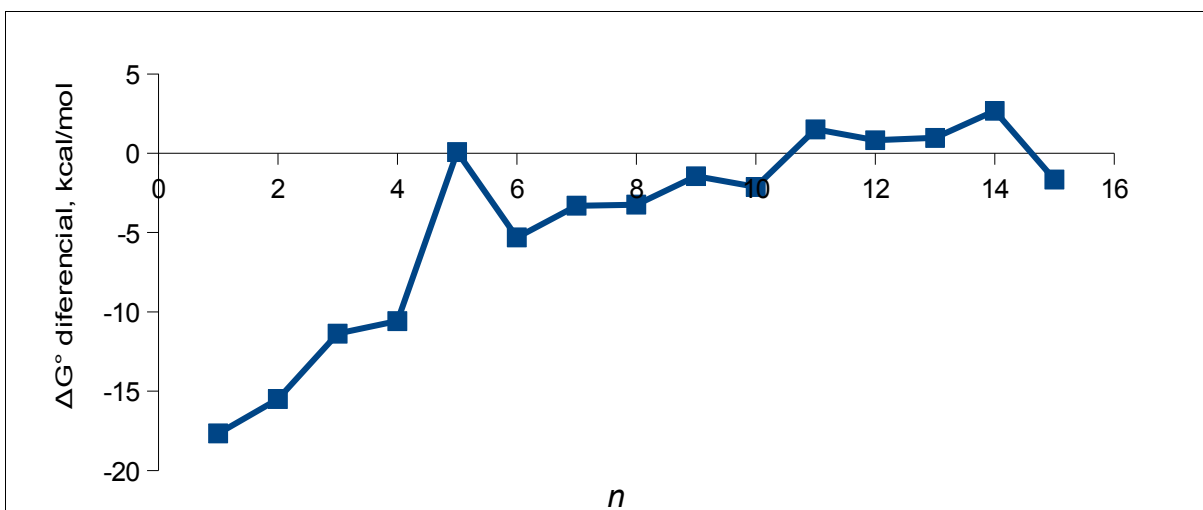
$$\Delta H_t^\circ = -310.043 + \frac{2169.950}{(n+3)} - \frac{4235.823}{(n+3)^2} \quad (17)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9927 y un error estándar en el término independiente de 7.7. De aquí estimamos que la entalpía de hidratación a dilución infinita es de  $-310.043$  kcal/mol.

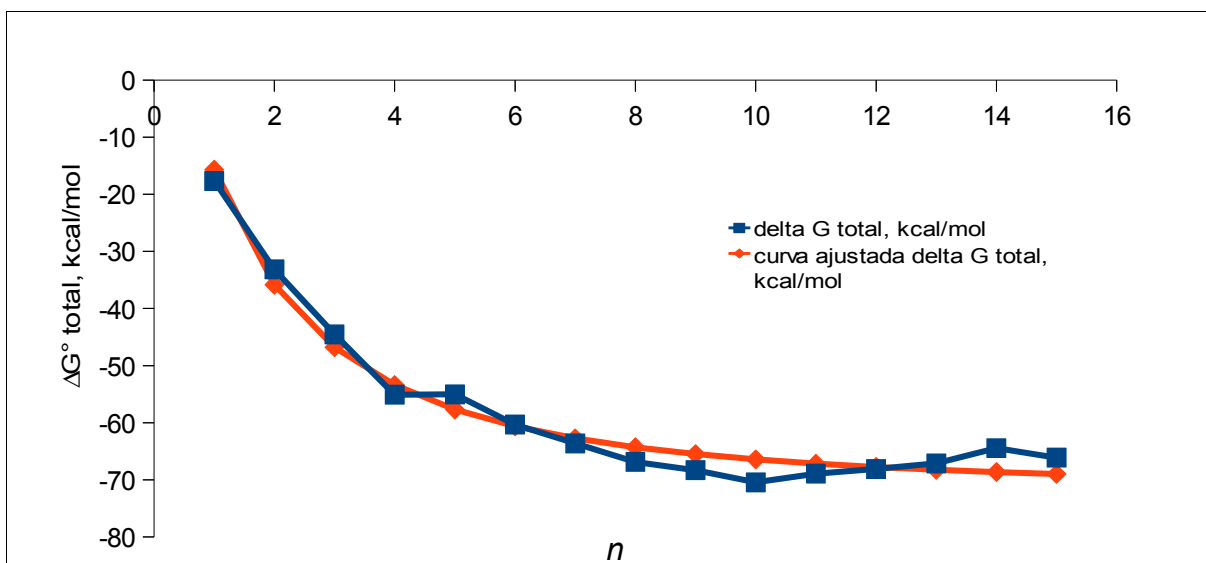


Igual que ocurrió con la entalpía diferencial, la entalpía total para la hidratación del oxalato es menos negativa que para la del calcio porque la mayor densidad de carga en este permite una interacción más fuerte con las moléculas de agua.

Calculamos también la variación en la función de Gibbs diferencial y total para el proceso de hidratación del ion oxalato; los resultados se presentan en las Figuras 14 y 15.



**Figura 14.** Variación en la energía de Gibbs estándar diferencial ( $\Delta G^\circ_d$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para  $C_2O_4^{2-}(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow C_2O_4^{2-}(H_2O)_n$ ,  $n=1-15$ , calculada con el método RHF/6-31G\*.



**Figura 15.** Variación en la energía de Gibbs estándar total ( $\Delta G^\circ_t$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para  $C_2O_4^{2-} + n H_2O \rightarrow C_2O_4^{2-}(H_2O)_n$ ,  $n=1-14$ , calculada con el método RHF/6-31G\*. En rojo se insertó la curva ajustada.

Se presentan valores positivos en  $\Delta G^\circ_d$  para  $n \geq 11$  debido a que a mayor cantidad de

átomos en el agregado, los factores entrópicos cobran mayor relevancia. Es posible que por su magnitud, estos resultados queden dentro del error asociado con el método y sería difícil sacar conclusiones con certidumbre. Es más confiable el cálculo de la entalpía que el de la energía de Gibbs porque no es fácil calcular el término entrópico por métodos computacionales.

El comportamiento de  $\Delta G_t^\circ$  es más regular que el  $\Delta G_d^\circ$  ya que el impacto de la incertidumbre en los términos entrópicos se promedia al considerar varias moléculas de agua en cada cálculo. La curva ajustada corresponde a la ecuación:

$$\Delta G_t^\circ = -71.821 + \frac{1.537}{(n+3)} + \frac{829.264}{(n+3)^2} \quad (18)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9728 y un error estándar en el término independiente de 4.0. De aquí estimamos que la hidratación del oxalato es un proceso espontáneo y que la variación de energía libre de Gibbs asociada a este proceso a dilución infinita es de  $-71.821$  kcal/mol.

## 4.2 Hidratación de iones

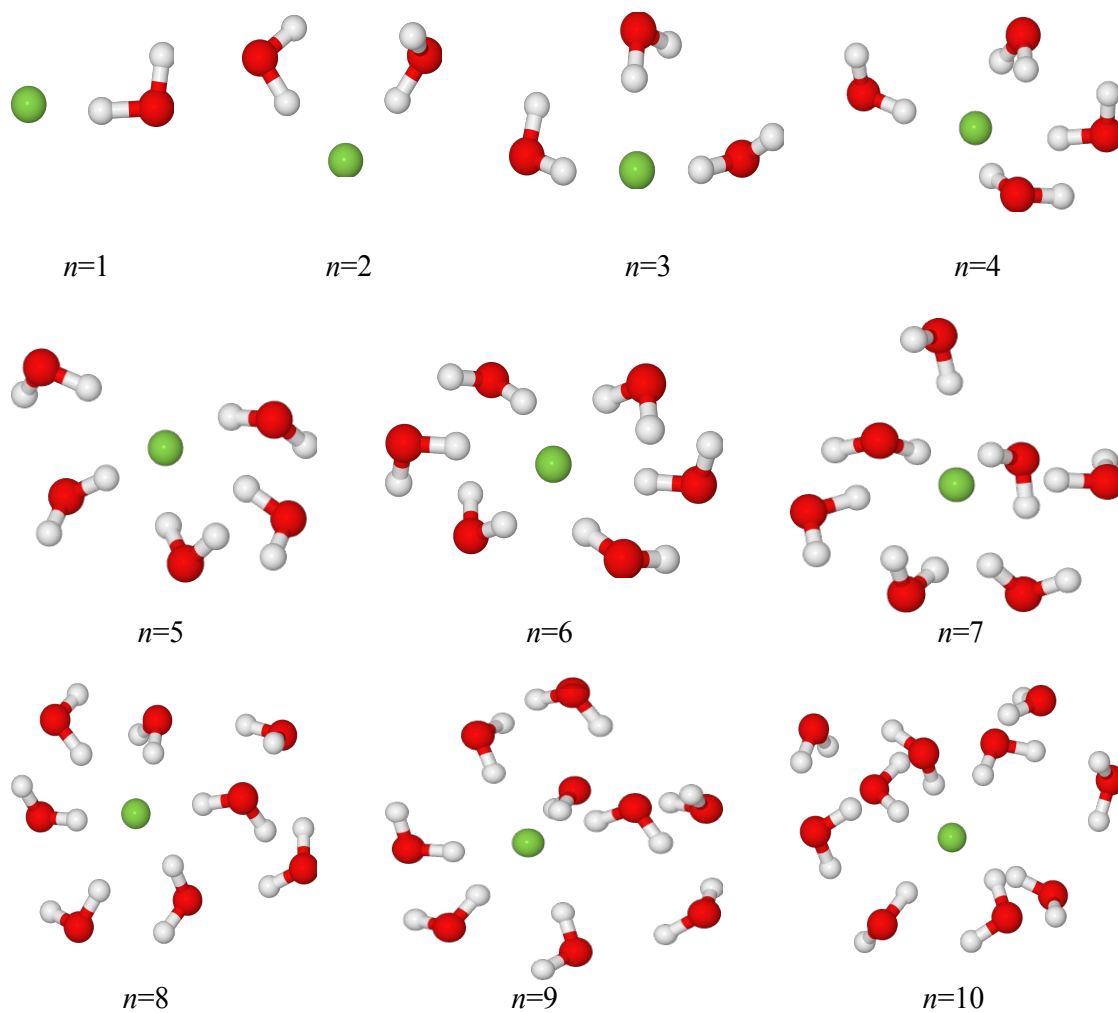
Simulamos el proceso de hidratación de iones con diferentes características mediante el modelo de solvente explícito y con los métodos RHF/6-31G\* y MP2/Def2-SVP. A continuación se discuten los resultados.

### 4.2.1 Ion fluoruro

#### 4.2.1.1 Capa de solvatación

Realizamos la optimización geométrica y el análisis de frecuencias vibracionales para el ion fluoruro hasta con 10 moléculas de agua con el nivel de teoría RHF/6-31G\*. Se

seleccionaron los agregados con seis y siete moléculas de agua para hacer los cálculos con el método MP2/Def2-SVP. La Figura 16 muestra las geometrías obtenidas.



**Figura 16.** Geometrías óptimas para  $F^-(H_2O)_n$ , con un nivel de teoría RHF/6-31G\*,  $n = 1-10$ .

Las moléculas de agua se acomodan orientando uno de sus hidrógenos hacia el ion fluoruro por la atracción carga-dipolo, con lo que compensan su carga. Las primeras seis forman puentes F-H dirigidos a los vértices de un octaedro. Debido a la atracción de un

hidrógeno por el ion fluoruro, los enlaces O-H de una molécula de agua tienen diferente longitud, siendo más largo el del hidrógeno que se orienta hacia el fluoruro, como lo encontraron Craig y Brooker<sup>145</sup>.

El hidrógeno puede acercarse más al anión de lo que podría hacerlo el oxígeno del agua cuando se trata de solvatar un catión<sup>145</sup>, por lo que se presentan distancias H-F cortas, hasta de 1.68 Å en el agregado con diez moléculas de agua.

La ubicación de las seis moléculas de agua más cercanas al fluoruro permite la formación de puentes de hidrógeno agua-agua según los criterios de Xenides *et al.* (citado por Marcus<sup>46</sup>), sin embargo, el ángulo O-H---O es cercano a 130° y no se consideran fuertes de acuerdo a la recomendación emitida por la IUPAC<sup>146</sup>. Además, esto ha sido demostrado experimentalmente por espectroscopia de infrarrojo<sup>147</sup>.

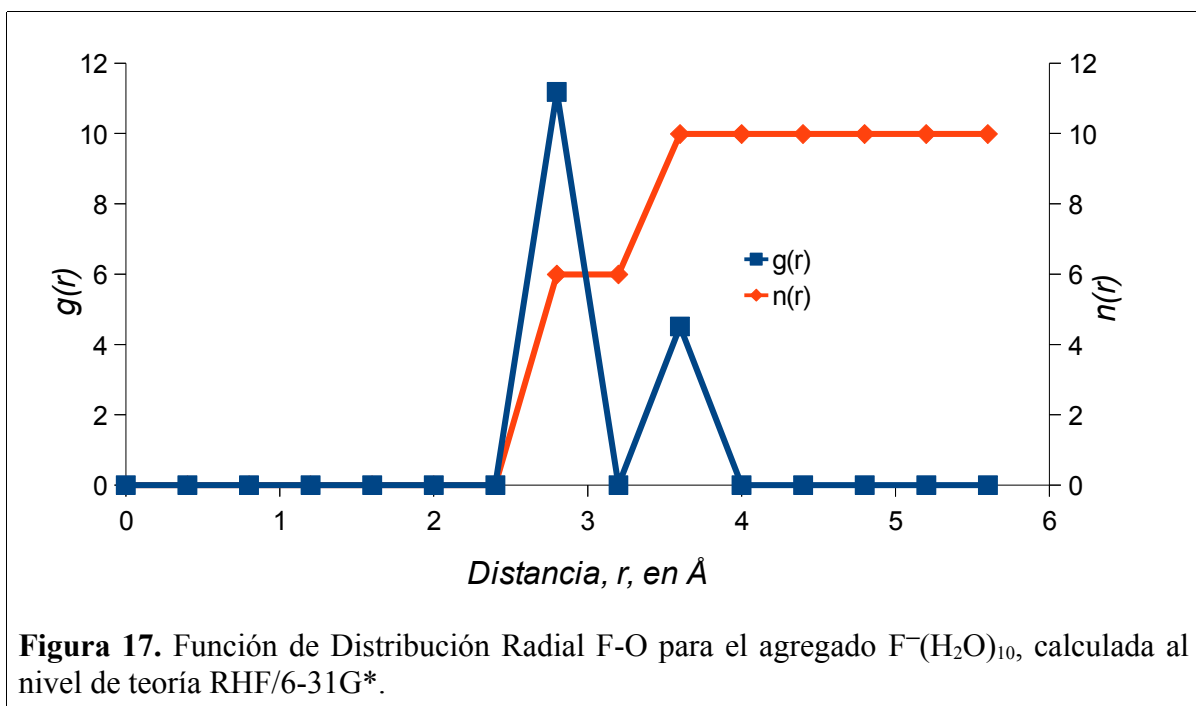
En los agregados con ocho o más moléculas de agua se presentan ángulos O-H---O mayores a 140°, lo que da lugar a enlaces de hidrógeno agua-agua más fuertes en la segunda esfera de hidratación con respecto a los de la primera.

De acuerdo a nuestros resultados la primera capa de hidratación del ion fluoruro está compuesta por seis moléculas de agua, como lo reportan otros investigadores<sup>47,145</sup>, ubicadas a una distancia promedio de 2.76 Å si se determina al nivel RHF/6-31G\* y 2.74 Å con MP2/Def2-SVP. En el hexahidrato encontrado la distancia F-O es de 2.77 Å, semejante a la reportada por Craig y Brooker de 2.80 Å<sup>145</sup>.

Encontramos un mínimo energético con siete moléculas de agua en el que todas interaccionan de manera directa con el ion fluoruro, acomodándose en una sola capa de

solvatación, pero al agregar la octava hay un reacomodo por efectos estéricos dejando seis directamente enlazadas al ion fluoruro y las demás se unen a otras moléculas de agua y dan lugar a la segunda capa.

La Figura 17 muestra la FDR para el ion fluoruro hidratado calculada con el nivel de teoría RHF/6-31G\*.



La primera capa de hidratación está bien definida, conteniendo seis moléculas de agua ubicadas entre 2.4 y 3.2 Å, con un máximo en 2.8 Å. El cálculo se hizo con las distancias entre el ion fluoruro y los oxígenos de las moléculas de agua para no dar lugar a ambigüedades; sin embargo, los átomos más cercanos al soluto son los hidrógenos del agua y, gracias a la geometría de la molécula, pueden quedar a distancias menores a las determinadas en la FDR. Los seis hidrógenos más cercanos al fluoruro y que forman parte de la primera capa de hidratación tienen una distancia promedio de 1.84 Å en el agregado  $F^-(H_2O)_{10}$ .



#### 4.2.1.2 Energía de hidratación

Obtuvimos los valores energéticos para las estructuras óptimas de los agregados  $F^-(H_2O)_n$ ,  $n=0-10$  (Tabla LI, APÉNDICE A). Igual que en las otras especies estudiadas, hay una relación lineal entre la energía electrónica y la cantidad de moléculas de agua. Los valores son más negativos al aumentar  $n$ , lo que indica que la hidratación estabiliza al ion.

En la Tabla XII se presentan los resultados de la energía de unión secuencial de las moléculas de agua al sistema ion fluoruro-agua.

**Tabla XII.** Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema  $F^-(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow F^-(H_2O)_n$ ,  $n=1-10$  a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\Delta E$
1	-37.70
2	-25.27
3	-19.77
4	-17.68
5	-13.16
6	-13.22
7	-6.14
8	-14.65
9	-9.30
10	-9.69

**Tabla XIII.** Entalpía diferencial estándar ( $\Delta H^\circ_d$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para  $F^-(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow F^-(H_2O)_n$ ,  $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G\*.

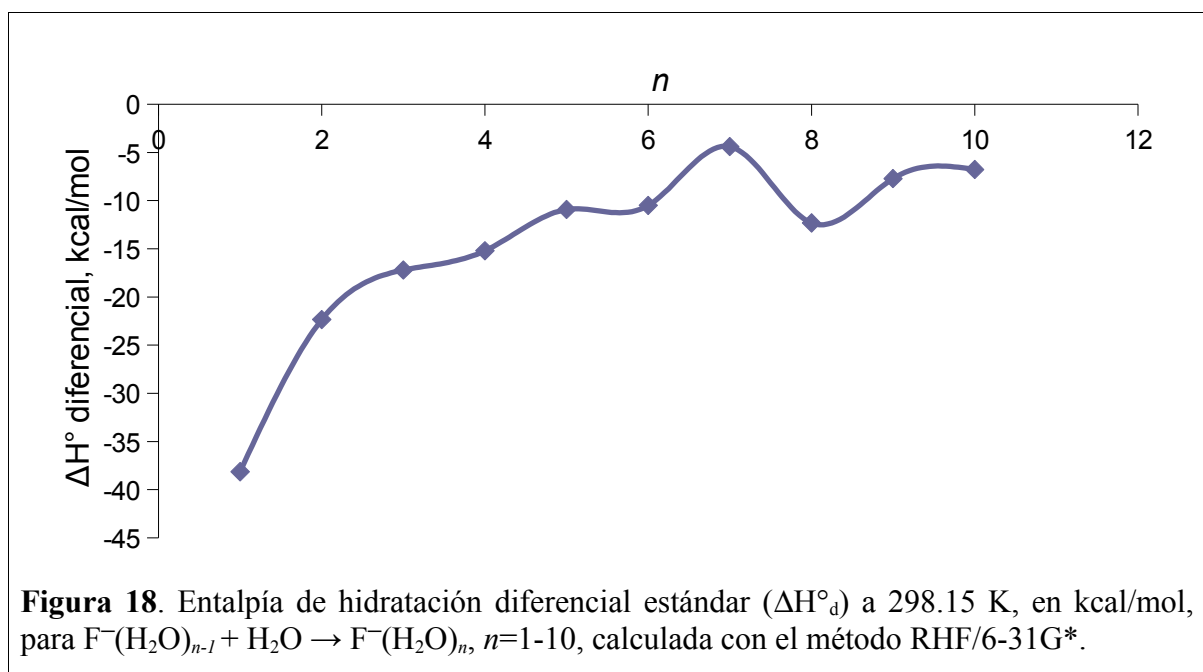
$n$	$\Delta H^\circ_d$
1	-38.14
2	-22.35
3	-17.21
4	-15.20
5	-10.92
6	-10.50
7	-4.39
8	-12.32
9	-7.71
10	-6.77

Las primeras dos moléculas de agua son las que más contribuyen a la estabilización del agregado porque se enlazan por puente de hidrógeno al ion fluoruro, que tiene alta densidad de

carga. Cada molécula adicional le da mayor estabilidad al sistema, pero su impacto va siendo menos notable porque la carga del ion ya está parcialmente compensada con los primeros hidrógenos.

En el proceso de hidratación de aniones, los puentes de hidrógeno ion-agua son más fuertes que los agua-agua debido a que la interacción carga-dipolo es más fuerte que la dipolo-dipolo; observamos este mismo comportamiento en el caso de los iones oxalato y fluoruro. En este último se pueden acomodar hasta siete moléculas de agua en la primera capa, pero al agregar la octava sufren un reacomodo dejando seis en la primera capa y generando más puentes de hidrógeno agua-agua con las otras dos, lo que aporta una estabilización mayor, como puede verse en la Tabla XII.

En la Tabla XIII y en la Figura 18 se presentan los resultados para la diferencia de entalpía asociada con la hidratación secuencial del ion fluoruro.



Las primeras dos moléculas son las que tienen un efecto más marcado en la estabilización del ion fluoruro. A medida que aumenta la cantidad de moléculas de agua se observa una disminución en la estabilización que le brinda al sistema la adición de una más. En general, las moléculas de agua de las capas exteriores son menos atraídas por el ion fluoruro y más por otras moléculas de agua formando puentes de hidrógeno agua-agua y no fluoruro-agua, lo que reduce su contribución a la estabilización de la especie.

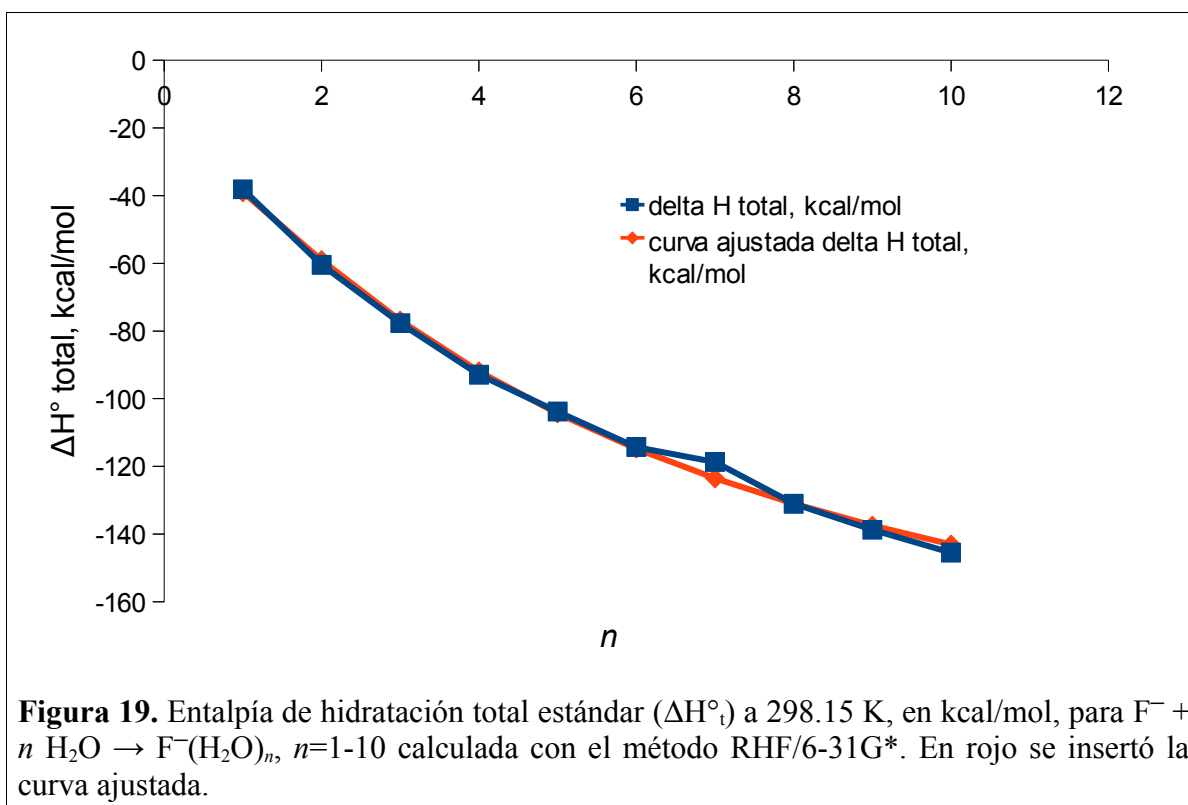
Al agregar la octava molécula de agua se aprecia un cambio en la tendencia de la entalpía diferencial que se relaciona con el reacomodo que se observa para dejar seis en contacto directo con el ion fluoruro y las otras dos generando más puentes de hidrógeno agua-agua.

La Figura 19 muestra la entalpía total estándar para el proceso de hidratación del ion fluoruro. El comportamiento de esta propiedad termodinámica, calculada con RHF/6-31G\* es bastante regular. La ecuación ajustada es

$$\Delta H_i^\circ = -220.674 + \frac{1134.231}{(n+3)} - \frac{1630.945}{(n+3)^2} \quad (19)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9967 y un error estándar en el término independiente de 6.1. De aquí estimamos que la entalpía de hidratación a dilución infinita es de  $-220.674$  kcal/mol.

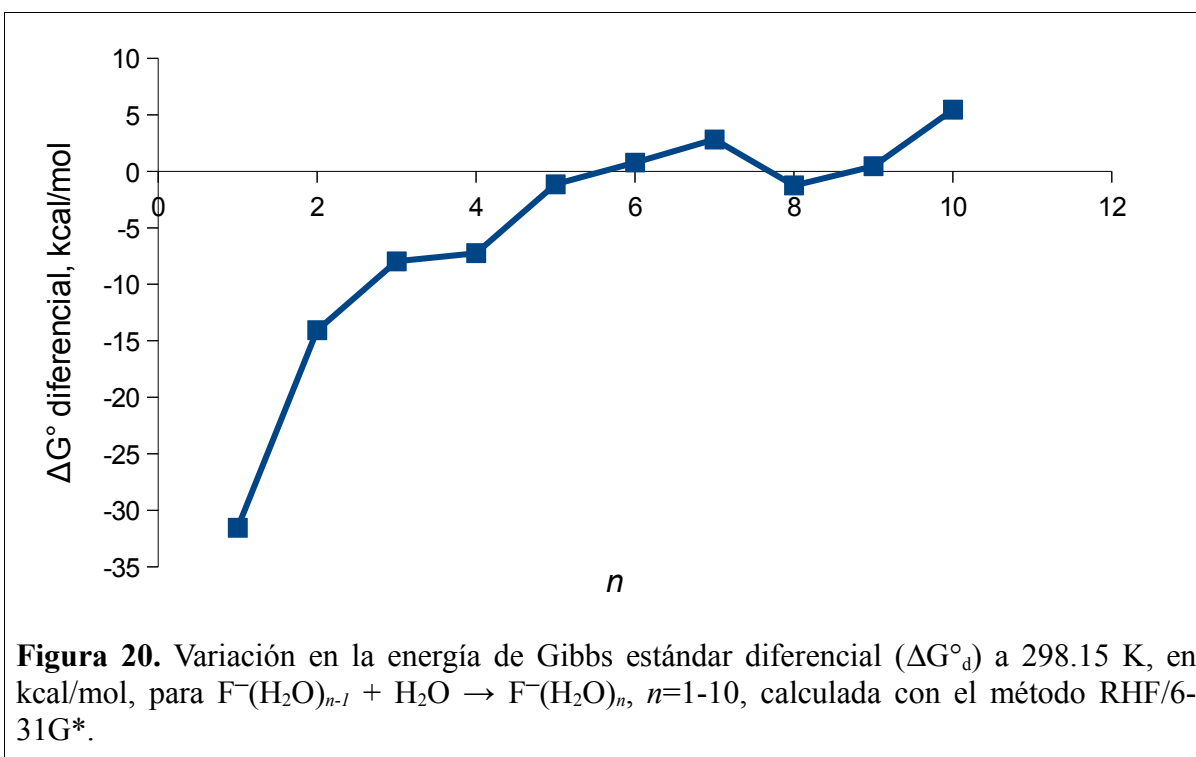
A medida que el número de moléculas de agua aumenta, la variación en la entalpía total de hidratación es cada vez menor, lo que indica una menor estabilización. Esta tendencia es atribuida a que la atracción entre el ion fluoruro y las moléculas de agua se ve disminuida porque la distancia promedio entre ellos va aumentando por efectos estéricos.



La figura 19 muestra para  $n=7$  un valor de  $\Delta H^\circ_t$  más alto al que se esperaba según la tendencia de la curva. La explicación es que el mínimo energético obtenido en este trabajo mantiene las siete moléculas de agua en la primera capa de solvatación; sin embargo, con la octava hay un reacomodo en el que quedan solo seis en la primera capa, lo que hace suponer que la última es la forma más estable para los agregados  $F^-(H_2O)_n$  para  $n>6$ .

En la Figura 20 se presenta la variación en la energía libre de Gibbs para la hidratación secuencial del ion fluoruro.

Aunque observamos una tendencia semejante a la de la entalpía de hidratación diferencial, llega a haber aquí valores positivos, lo que se atribuye a la mayor participación de los factores entrópicos para una mayor cantidad de moléculas de agua.



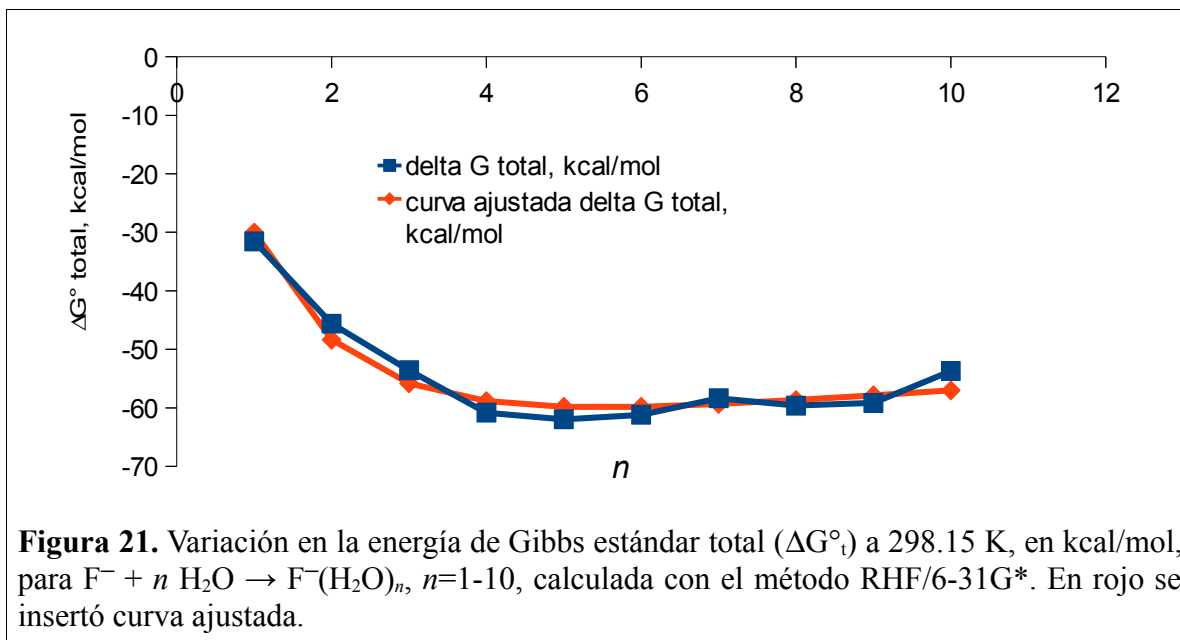
La Figura 21 muestra el comportamiento de la variación en la energía libre de Gibbs para la hidratación total del ion fluoruro. La ecuación ajustada es

$$\Delta G_t^\circ = -36.140 - \frac{403.088}{(n+3)} + \frac{1709.729}{(n+3)^2} \quad (20)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9507 y un error estándar en el término independiente de 6.5. De aquí estimamos que la energía libre de Gibbs a dilución infinita es de  $-36.140$  kcal/mol.

El comportamiento de  $\Delta G_t^\circ$  es más regular que el  $\Delta G^\circ_d$  ya que el impacto de la incertidumbre en los términos entrópicos resulta promediado al considerar varias moléculas de agua en cada cálculo. En la conciencia de que los métodos computacionales presentan limitaciones en este aspecto, se estima que la hidratación del ion fluoruro es un proceso

espontáneo y que la variación de energía libre de Gibbs asociada a este proceso tiende a -36 kcal/mol.



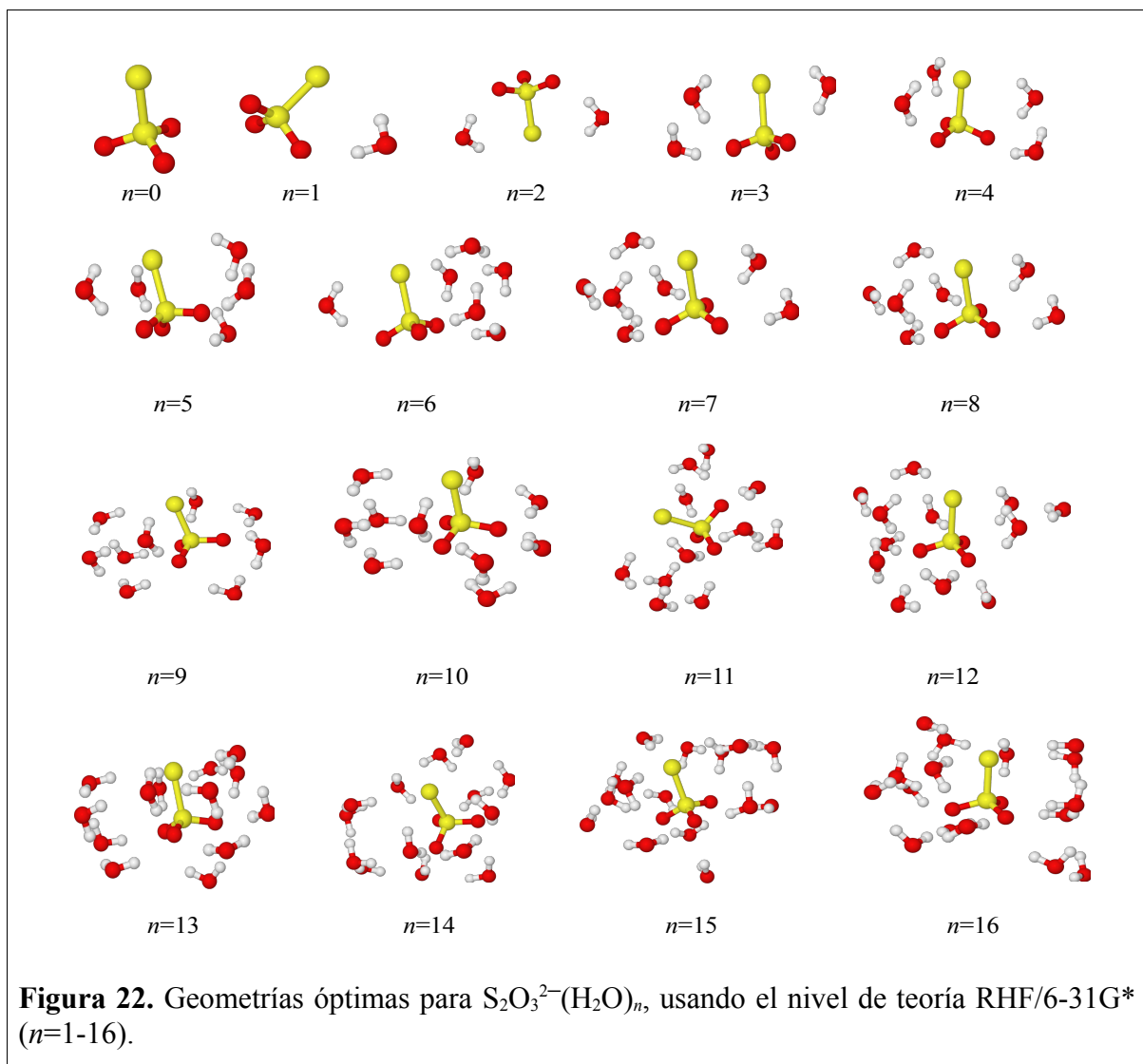
## 4.2.2 Ion tiosulfato

### 4.2.2.1 Capa de solvatación

Efectuamos la optimización geométrica y el análisis de las frecuencias vibracionales para el ion tiosulfato hidratado hasta con 16 moléculas de agua, con el nivel de teoría RHF/6-31G\*. Se seleccionaron los agregados con 13 y 14 moléculas de agua para hacer los mismos cálculos con el método MP2/Def2-SVP. La Figura 22 muestra las geometrías óptimas obtenidas.

El ion tiosulfato muestra sus enlaces orientados hacia los vértices de una pirámide trigonal. En las primeras dos moléculas de agua agregadas observamos que uno de sus hidrógenos se orienta hacia uno de los oxígenos del tiosulfato y el otro lo hace hacia el azufre,

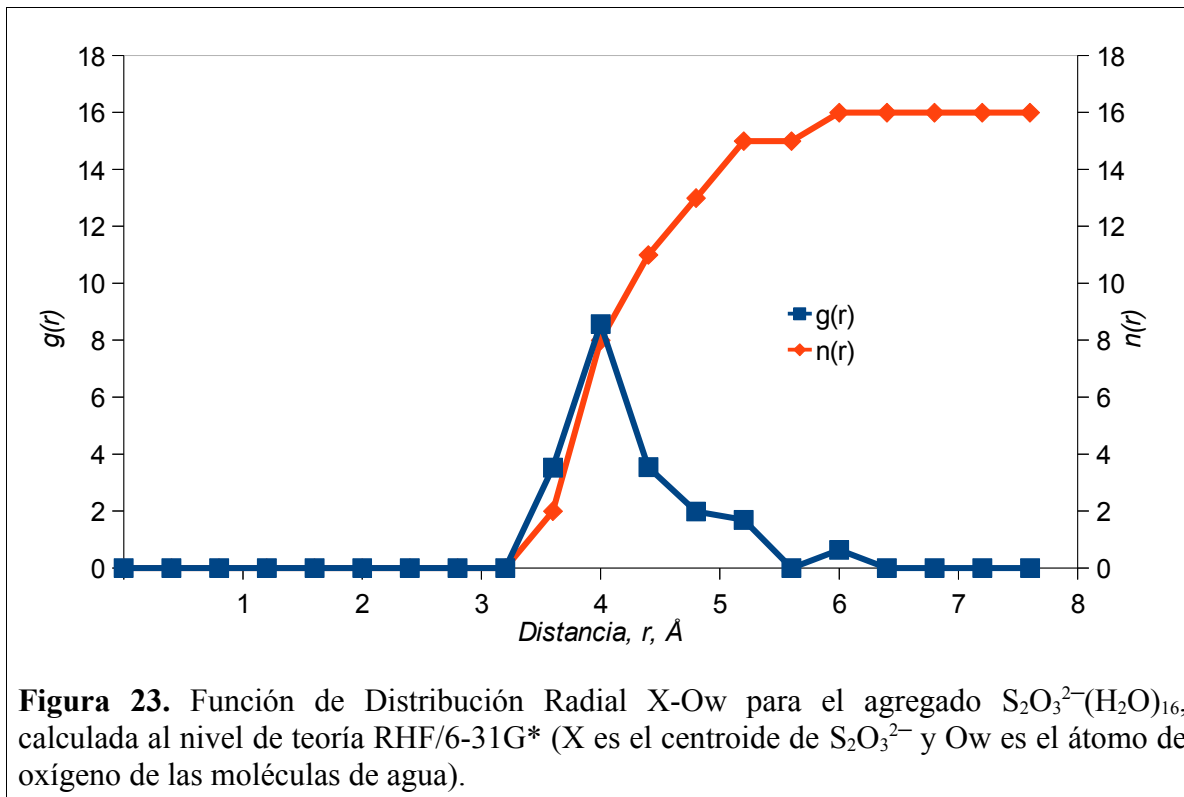
quedando así alineadas con el enlace S-S. Sin embargo, la distancia H-S (2.8 Å) es mayor que la H-O (1.9 Å) ya que el azufre es un átomo más grande, y además la electronegatividad del oxígeno es mayor que la del azufre y eso hace que la atracción de aquellos hacia los hidrógenos del agua sea más fuerte.



Hay formación de puente de hidrógeno tiosulfato-agua desde la primera molécula de agua. Con la tercera, empiezan a presentarse puentes de hidrógeno agua-agua. Al aumentar la cantidad de moléculas de agua, estas se acomodan alrededor de los enlaces S-O dando lugar a la formación de una estructura con ciclos que contienen tres o cuatro moléculas de agua. En la especie con 16 moléculas de agua, cada oxígeno del tiosulfato acepta dos o tres puentes de hidrógeno y cada molécula de agua dona dos puentes de hidrógeno y acepta uno o dos más. El agua no cubre el azufre del extremo.

La primera capa de hidratación del ion tiosulfato consta de 15 moléculas de agua, ubicadas a una distancia promedio de 4.30 Å. La Figura 23 muestra la FDR para el ion tiosulfato hidratado con 16 moléculas de agua. La primera capa de solvatación es poco definida ya que el tiosulfato no es esférico, tiene su máximo en 4.0 Å y abarca desde 3.2 hasta 5.6 Å. La molécula número 16 inicia la segunda capa.





#### 4.2.2.2 Energía de hidratación

La Tabla LII, en el APÉNDICE A, muestra las energías corregidas con la energía de punto cero para el ion tiosulfato y sus especies hidratadas, calculadas al nivel RHF/6-31G\*. Se aprecia el mismo comportamiento que en otras especies hidratadas, el agua contribuye a la estabilización del ion.

La energía de unión de cada molécula de agua al ion tiosulfato indica que, como se observó para otros iones, las primeras contribuyen más a la estabilización que las siguientes (Ver Tabla XIV).

La Tabla XV y la Figura 24 muestran la entalpía de hidratación estándar diferencial para el ion tiosulfato hasta con 16 moléculas de agua. El comportamiento es semejante al de la

energía de unión de las moléculas de agua reportado en la Tabla XIV. Aunque hay altas y bajas, la tendencia es que las primeras moléculas de agua aportan mayor estabilización al agregado que las siguientes, ya que la carga del tiosulfato está parcialmente compensada con los dipolos del agua. Relacionamos el aumento en la energía de estabilización con la décimosexta molécula de agua con el inicio de la segunda capa de hidratación, lo que propicia la formación de puentes de hidrógeno entre las dos capas.

La Figura 25 muestra la entalpía total estándar para el proceso de hidratación del ion tiosulfato. La ecuación ajustada es

$$\Delta H_i^\circ = -300.640 + \frac{2354.074}{(n+3)} - \frac{5038.620}{(n+3)^2} \quad (21)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9904 y un error estándar en el término independiente de 8.0. De aquí estimamos que la entalpía de hidratación a dilución infinita es de  $-300.640$  kcal/mol.

**Tabla XIV.** Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema  $S_2O_3^{2-}(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-}(H_2O)_n$ ,  $n=1-16$  a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con el método RHF/6-31G\*.

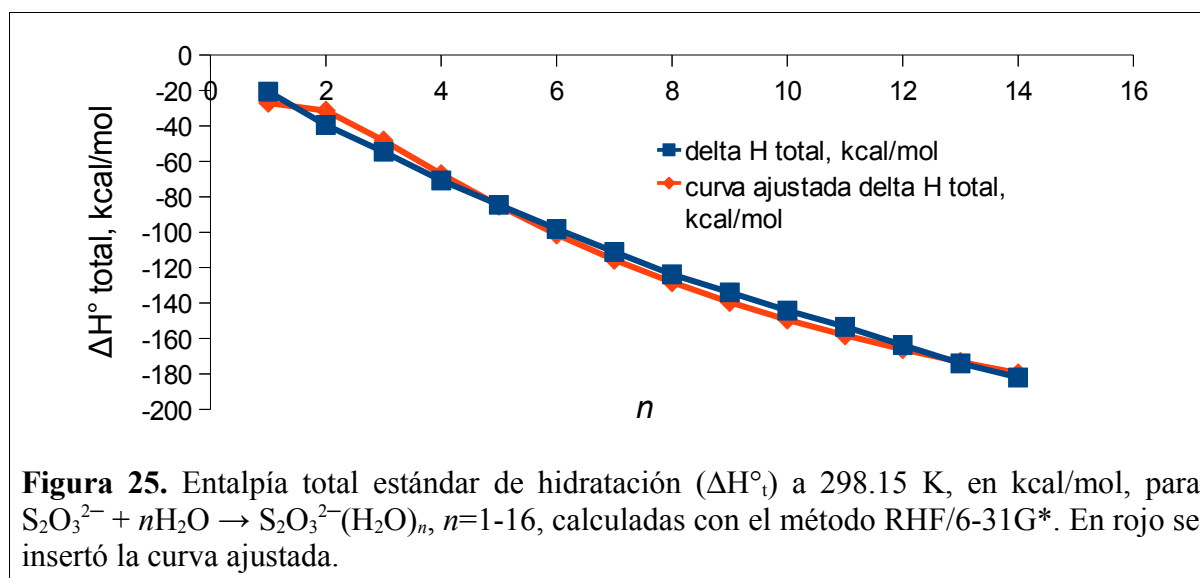
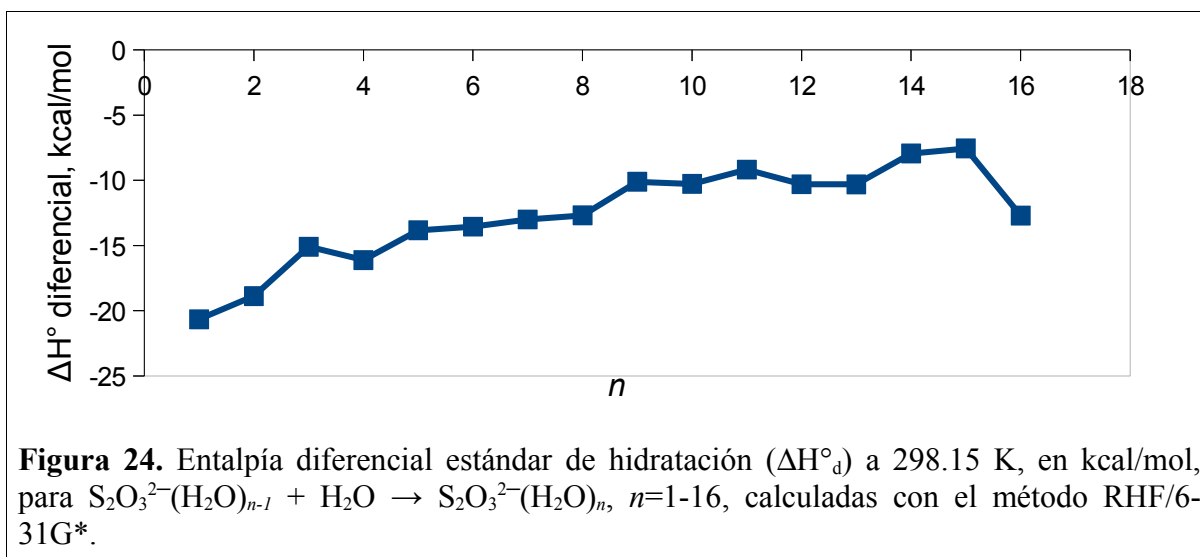
$n$	( $\Delta E$ )
1	-22.53
2	-20.74
3	-17.27
4	-17.90
5	-16.54
6	-16.28
7	-15.19
8	-14.38
9	-12.11
10	-13.06
11	-11.13
12	-11.75
13	-12.52
14	-10.23
15	-10.12
16	-15.39

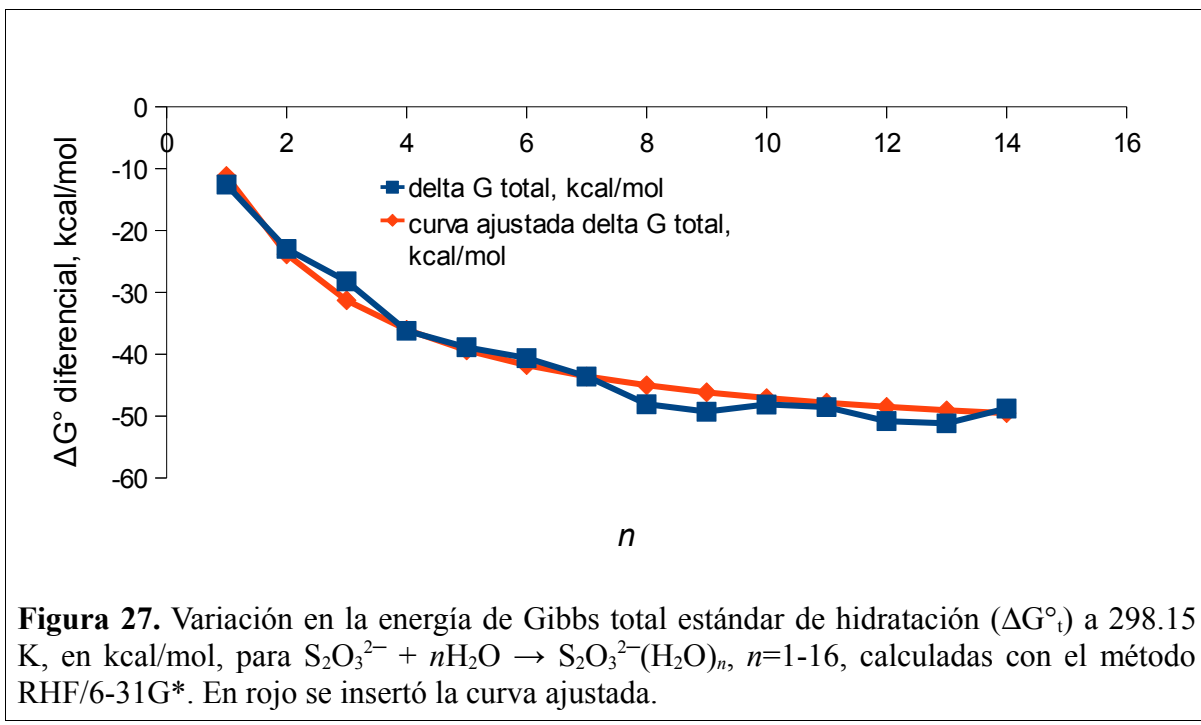
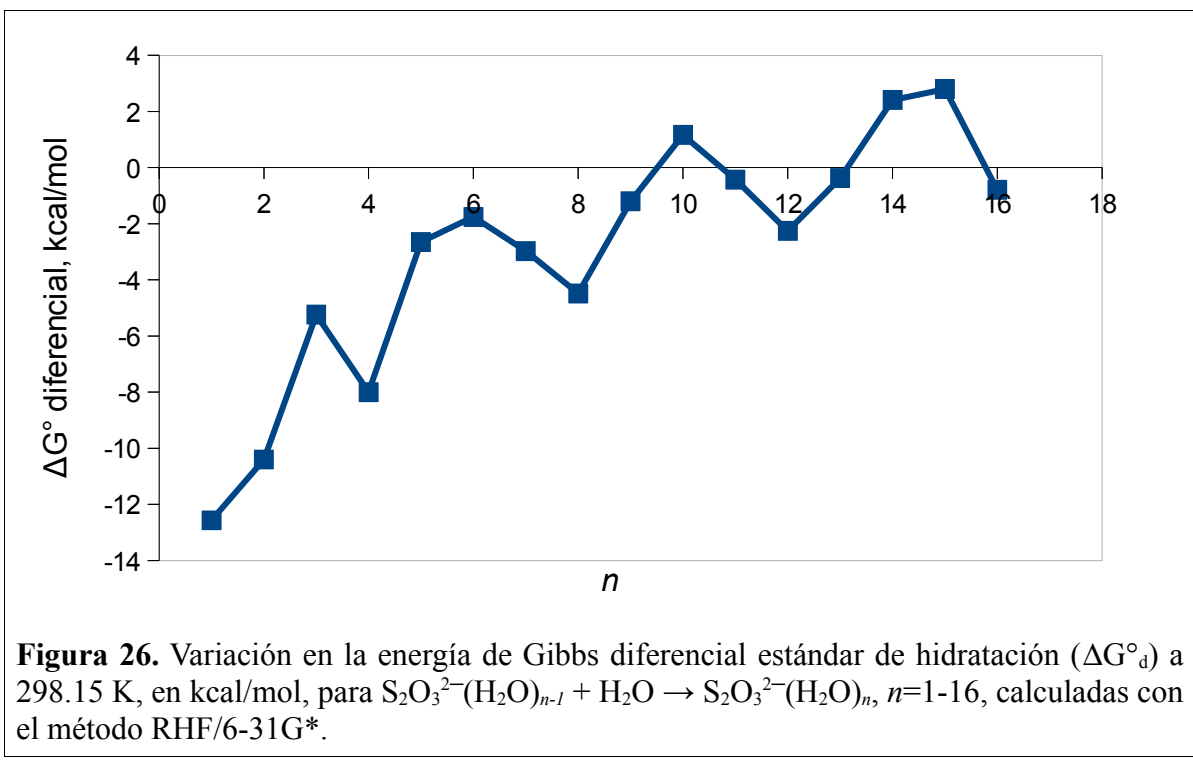
**Tabla XV.** Entalpía diferencial estándar a 298.15 K ( $\Delta H^\circ_d$ ), en kcal/mol, para  $S_2O_3^{2-}(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-}(H_2O)_n$ ,  $n=1-16$ , calculadas con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\Delta H^\circ_d$
1	-20.65
2	-18.88
3	-15.09
4	-16.12
5	-13.84
6	-13.55
7	-13.00
8	-12.69
9	-10.11
10	-10.28
11	-9.18
12	-10.31
13	-10.31
14	-7.95
15	-7.56
16	-12.70

Calculamos también la variación de la función de Gibbs diferencial y total para el proceso de hidratación del ion tiosulfato; las Figuras 26 y 27 presentan los resultados. El

comportamiento de esta propiedad termodinámica es irregular, lo que se atribuye a que en general los agregados de ion tiosulfato hidratado no son simétricos, hay formación de puentes de hidrógeno desde la adición de la primera molécula de agua y además entran en juego factores estéricos.





En cuanto a la variación de la energía de Gibbs total, la ecuación ajustada es

$$\Delta G_t^\circ = -55.805 + \frac{84.453}{(n+3)} + \frac{376.694}{(n+3)^2} \quad (22)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9609 y un error estándar en el término independiente de 3.2. De aquí estimamos que la energía libre de Gibbs a dilución infinita es de  $-55.805$  kcal/mol.

### 4.2.3 Ion carbonato

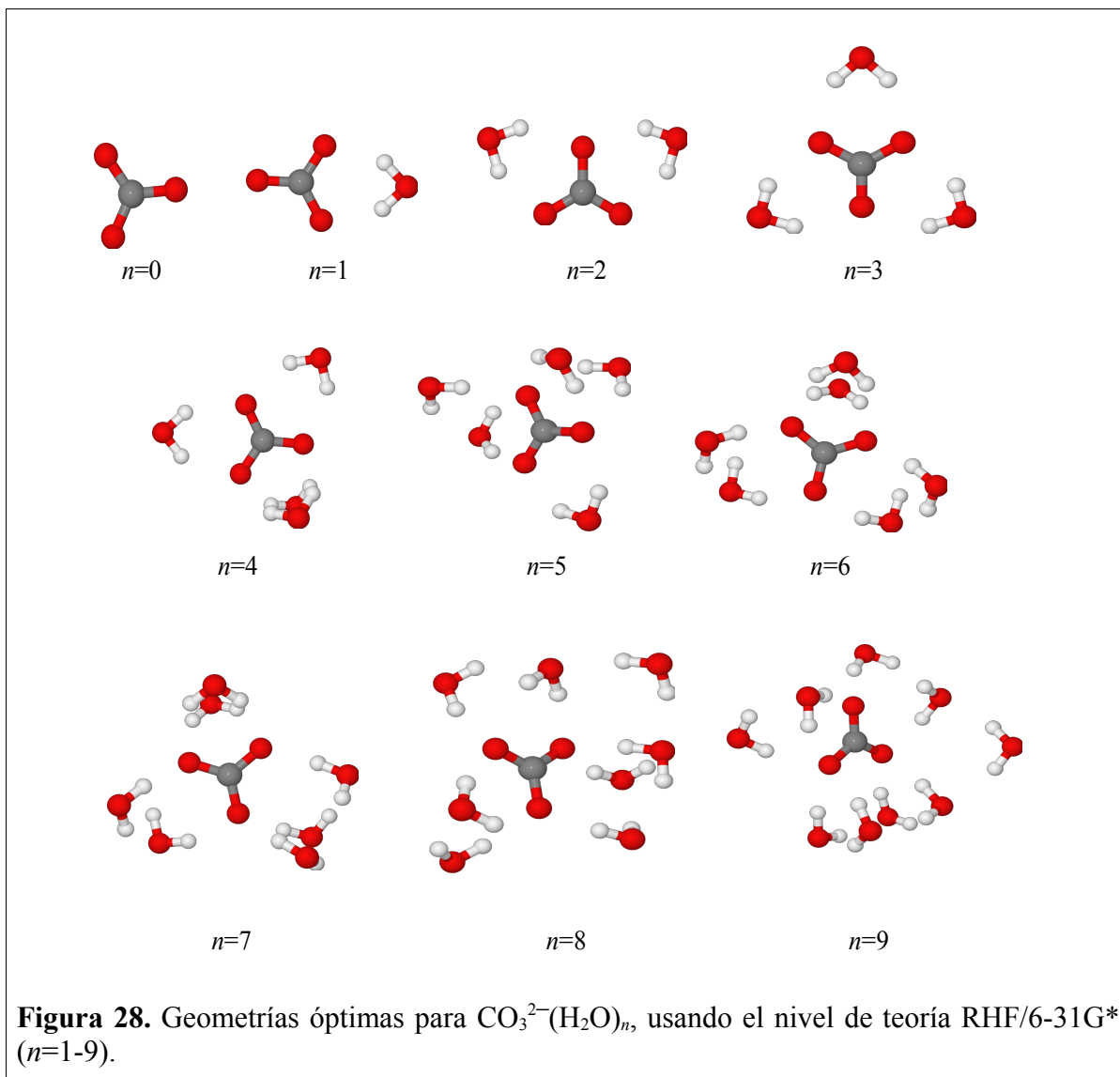
#### 4.2.3.1 Capa de solvatación

La Figura 28 muestra las geometrías óptimas obtenidas para el ion carbonato hidratado.

El ion carbonato tiene una geometría trigonal planar. Las moléculas de agua se acomodan alrededor del ion carbonato orientando sus hidrógenos hacia los oxígenos del ion central y en el mismo plano que este; las primeras moléculas lo hacen de manera simétrica, pero a medida que aumentan, se va formando un agregado desordenado en el que el carbonato queda en el centro; sin embargo, las moléculas de agua no cubren la parte del carbono. En el acomodo del solvente intervienen las atracciones carga-dipolo, pero también se presentan puentes de hidrógeno y efectos estéricos. El resultado de esto es la estabilización del ion en el agua.

Los puentes de hidrógeno carbonato-agua se presentan desde la adición de la primera molécula de agua y aumentan de dos en dos hasta completar ocho con la cuarta molécula de agua. Con la quinta molécula de disolvente empieza la formación de puentes de hidrógeno agua-agua ya que las cargas del ion carbonato se encuentren parcialmente compensadas y no

atraen tan fuertemente a los hidrógenos. Hasta el tamaño del agregado en estudio ( $n=9$ ) la cantidad de puentes agua-agua no superó a la de los puentes carbonato-agua.



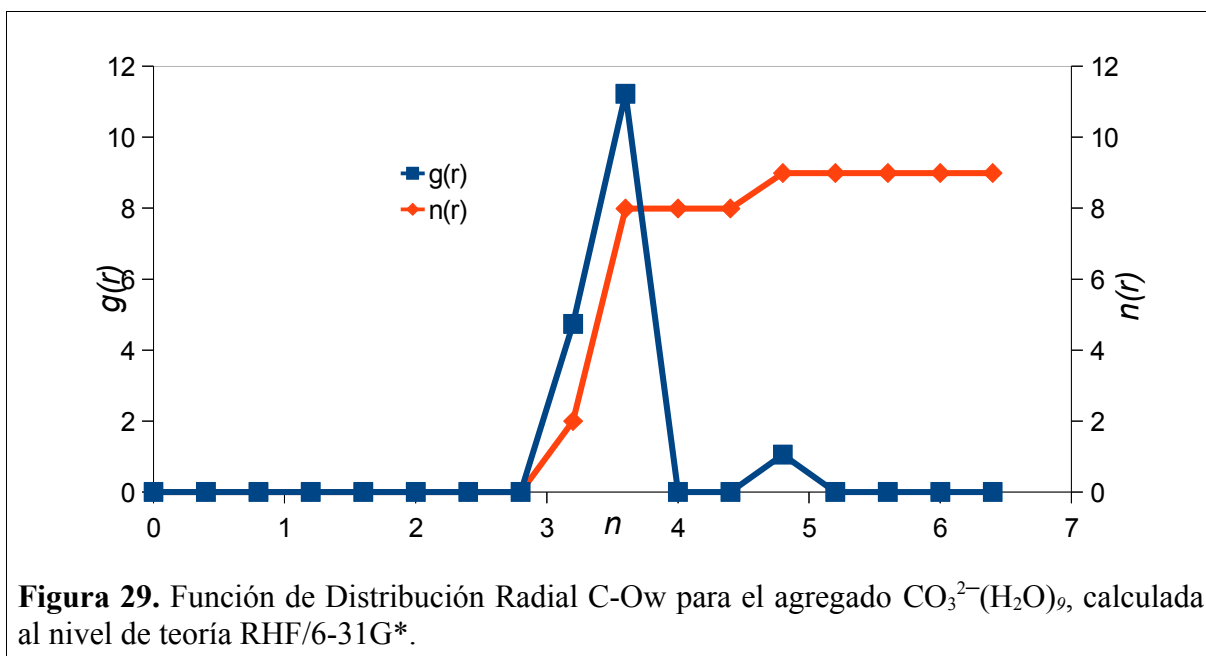
La hidratación causa diferencias entre las longitudes de enlace C-O así como en los ángulos O-C-O del ion carbonato (ver la Tabla XVI), según sean más cercanos o no a las moléculas de agua. La geometría que encontramos para el ion carbonato coincide con la

reportada en la base de datos del National Institute of Standards and Technology (NIST)<sup>148</sup>. En todos los agregados con agua se conserva la planaridad del ion carbonato.

**Tabla XVI.** Parámetros geométricos optimizados para  $\text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ , calculados al nivel HF/6-31G\*.

$n$	0		1	2	3	4	6	7	8	9
	a	b	a	a	a	a	a	a	a	a
Longitud de enlace C-O, Å	1.285	1.285	1.268	1.276	1.280	1.268	1.270	1.273	1.269	1.265
			1.291	1.276	1.280	1.286	1.282	1.277	1.270	1.278
			1.291	1.293	1.280	1.286	1.282	1.282	1.289	1.285
Ángulo de enlace O-C-O, °	120.0	120.0	119.2	119.8	120.0	118.9	119.5	119.8	119.2	119.7
			120.4	119.8	120.0	120.6	120.2	120.0	119.8	119.6
Ángulo diedro, °	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	178.7	179.2	178.9	178.5
Puentes de hidrógeno carbonato-agua			2	4	6	8	10	10	9	9
Puentes de hidrógeno agua-agua			0	0	0	0	2	4	7	8

<sup>a</sup> Este trabajo, <sup>b</sup> Ref. [148].



**Figura 29.** Función de Distribución Radial C-Ow para el agregado  $\text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_9$ , calculada al nivel de teoría RHF/6-31G\*.



La FDR para  $\text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_9$  (Figura 29) muestra que ocho moléculas de agua ubicadas entre 2.8 y 4.0 Å conforman la primera capa de hidratación con un máximo en 3.6 Å. Aunque el acomodo de las moléculas de agua es irregular, la esfera de hidratación está bien definida gracias a la geometría trigonal plana del ion carbonato.

#### 4.2.3.2 Energía de hidratación

La Tabla LIII, en el APÉNDICE A, muestra las energías corregidas con la energía de punto cero para el ion carbonato y sus especies hidratadas, calculadas a los niveles RHF/6-31G\*. Se aprecia el mismo comportamiento que en otras especies hidratadas, el agua contribuye a la estabilización del ion.

La Tabla Error: No se encuentra la fuente de referencia reporta los resultados de la energía de unión de las moléculas de agua al sistema  $\text{CO}_3^{2-}$ -agua. Como ocurre en los otros iones reportados en este trabajo, las primeras moléculas de agua contribuyen más a la estabilización del ion ya que son atraídas más fuertemente por este y compensan su carga.

La Tabla XVIII y la Figura 30 presentan nuestros resultados de la entalpía de hidratación estándar diferencial para el ion carbonato hasta con nueve moléculas de agua; el comportamiento es muy similar al observado para la energía de unión. Cada molécula de agua agregada al sistema lo estabiliza menos porque no es tan fuertemente atraída como las primeras, ya que el ion carbonato tiene su carga parcialmente compensada; además, van cobrando mayor relevancia los efectos estéricos.

La Figura 31 muestra la entalpía total estándar para el proceso de hidratación del ion carbonato. El comportamiento de esta propiedad termodinámica, calculada con RHF/6-31G\*

es bastante regular. La ecuación de la curva ajustada es:

$$\Delta H_i^\circ = -318.487 + \frac{1759.322}{(n+3)} - \frac{2578.818}{(n+3)^2} \quad (23)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9983 y un error estándar en el término independiente de 7.9. De aquí estimamos que la entalpía de hidratación a dilución infinita es de  $-318.487$  kcal/mol.

**Tabla XVII.** Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema  $\text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-9$  a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con el método RHF/6-31G\*.

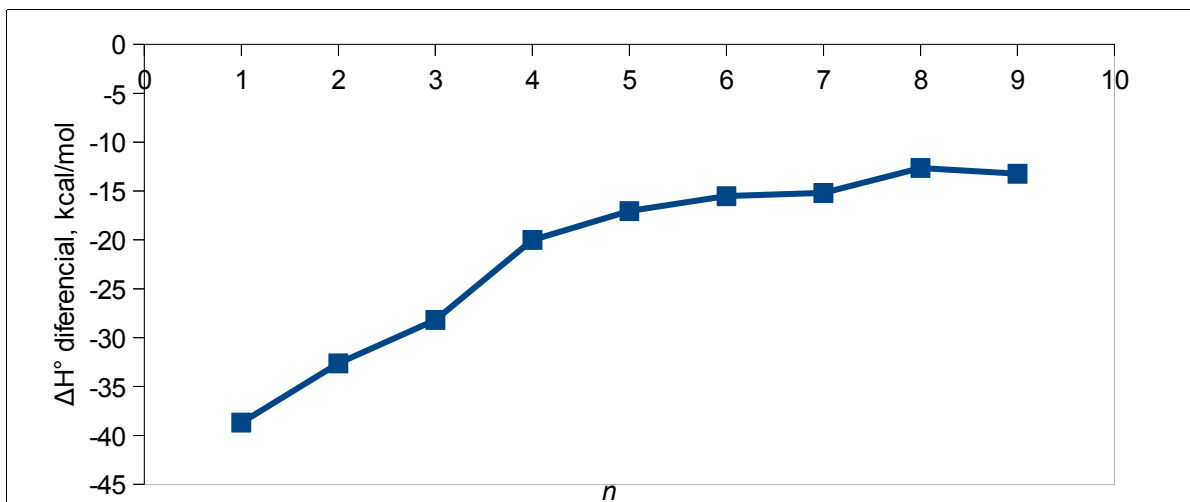
$n$	$\Delta E$
1	-40.64
2	-34.69
3	-30.27
4	-22.02
5	-19.10
6	-17.62
7	-17.85
8	-14.98
9	-15.62

**Tabla XVIII.** Entalpía diferencial estándar a 298.15 K ( $\Delta H_d^\circ$ ), en kcal/mol, para  $\text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-9$ , calculadas con el método RHF/6-31G\*.

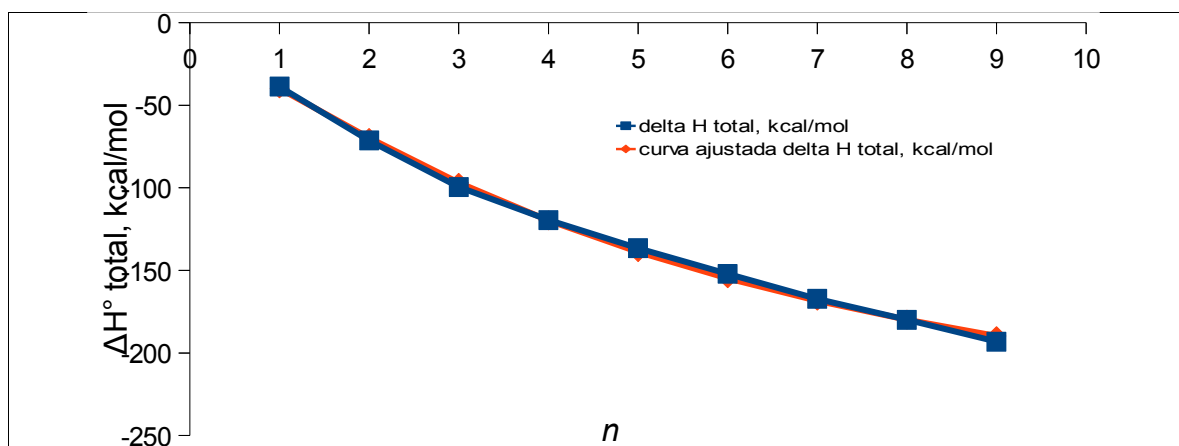
$n$	$\Delta H_d^\circ$
1	-38.69
2	-32.62
3	-28.19
4	-20.01
5	-17.05
6	-15.52
7	-15.20
8	-12.64
9	-13.23

Las Figuras 32 y 33 presentan la variación en la función de Gibbs diferencial y total para el proceso de hidratación del ion carbonato. Si comparamos el comportamiento del

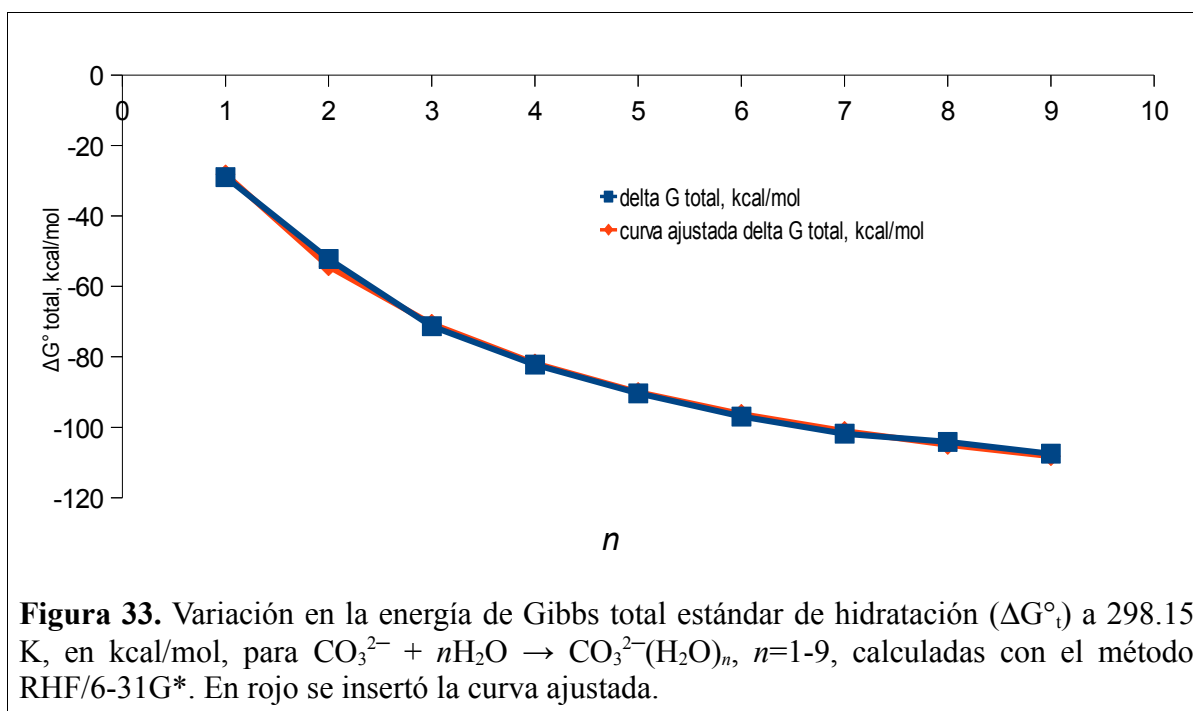
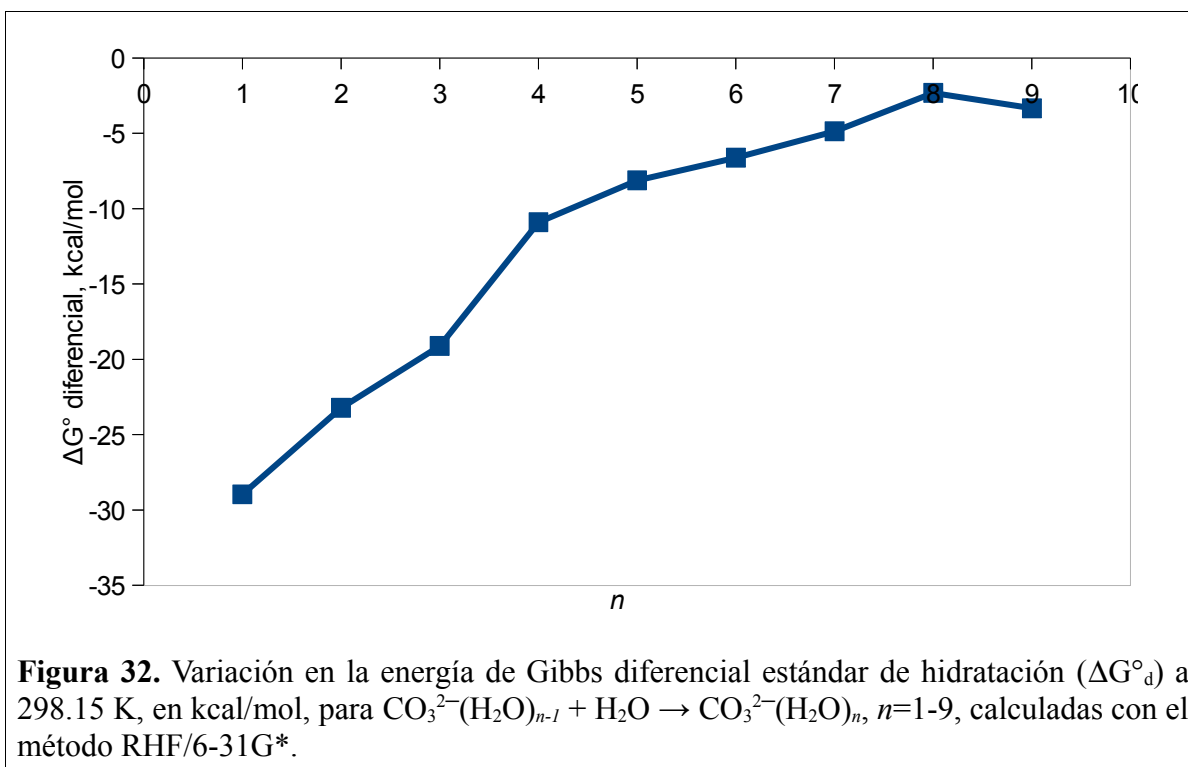
proceso secuencial contra el que presenta el ion oxalato, observamos que en el caso del carbonato es más regular, lo cual se atribuye a que este ion es más rígido y los factores entrópicos no afectan tanto como en el caso del oxalato.



**Figura 30.** Entalpía diferencial estándar a 298.15 K ( $\Delta H^{\circ}_d$ ), en kcal/mol, para  $\text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-9$ , calculadas con el método RHF/6-31G\*.



**Figura 31.** Entalpía total estándar de hidratación ( $\Delta H^{\circ}_t$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{CO}_3^{2-} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-9$ , calculadas con el método RHF/6-31G\*. En rojo se insertó la curva ajustada.



En cuanto a la variación de la energía de Gibbs total, la ecuación de la curva ajustada es

$$\Delta G_t^\circ = -140.799 + \frac{361.879}{(n+3)} + \frac{354.023}{(n+3)^2} \quad (24)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9986 y un error estándar en el término independiente de 3.7. De aquí estimamos que la energía libre de Gibbs a dilución infinita es de  $-140.799$  kcal/mol.

### 4.3 Comparación de la capa de solvatación de iones

La Tabla XIX resume algunas características de la primera capa de hidratación de los iones en estudio. Los iones monoatómicos completan su primera capa con seis moléculas de agua, el que les sigue en tamaño es el carbonato, que tiene una primera capa formada con ocho; los otros dos, que contienen cinco y seis átomos, pueden acomodar hasta quince moléculas de agua en su primera capa.

A pesar de que el flúor es del segundo periodo y el calcio del cuarto, el radio del ion hidratado de este último es menor porque es divalente y eso provoca un mayor acercamiento de las moléculas de agua a fin de compensar su carga. Además, las moléculas de agua se orientan de manera diferente por el signo de su carga, los hidrógenos hacia el fluoruro porque es un anión, y los oxígenos hacia el calcio por su carga positiva. Los otros tres iones estudiados son también divalentes, pero poliatómicos, ofreciendo por lo tanto mayor área para el acomodo de las moléculas de agua y dando lugar a radios mayores.

Usamos el cociente carga/radio estimado como una medida de la densidad de carga de los iones. Por su carga divalente y su menor radio, este parámetro en el ion calcio hidratado es

mayor que en todos los demás. Esto propicia una mayor estabilización por efecto de la hidratación, lo que se ilustra en la Tabla XX y en las Figuras 34 y 35. La entalpía total estándar de hidratación calculada para los iones estudiados, así como la estimada a dilución infinita, es más negativa para el ion calcio, semejante para los iones divalentes poliatómicos entre sí, y la de menor magnitud es la que corresponde al ion fluoruro, que es el único monovalente en este estudio.

**Tabla XIX.** Características de la primera capa de hidratación de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  obtenida con el método RHF/6-31G\*.

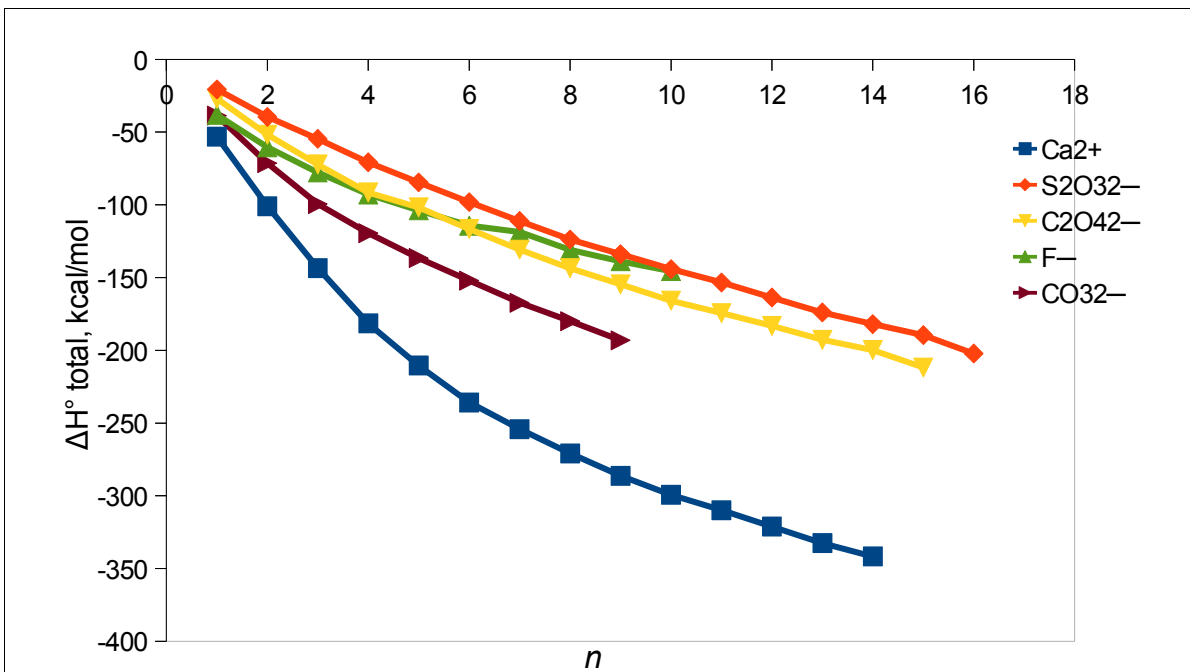
Ion	$n$	$r$ máxima	Radio estimado	Carga/radio estimado
$\text{Ca}^{2+}$	6	2.44	3.44	0.58
$\text{CO}_3^{2-}$	8	3.80	5.20	0.38
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	15	5.60	7.00	0.29
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	15	5.69	7.09	0.28
$\text{F}^-$	6	2.92	4.32	0.23

$n$  es el número de moléculas de agua en la primera capa de hidratación.  $r$  máxima es la distancia a la cual se encuentra la molécula más alejada que forma parte de la primera capa de hidratación. Radio estimado es  $r$  máxima + 1 para el ion calcio y  $r$  máxima + 1.4 para los demás iones. Para hacer esta estimación se tomó en cuenta que las distancias  $r$  están tomadas desde un punto de referencia en el ion central al oxígeno de las moléculas de agua; en el caso del calcio es el oxígeno lo que está más cerca y como la longitud de enlace O-H es de 0.95 Å, se agregó 1 Å al radio para dar lugar a tomar la molécula completa dentro de la primera capa. En el caso de los aniones, el oxígeno es la parte de la molécula de agua más alejada del ion central, por lo que se consideró solo el radio del oxígeno para asegurar que se incluya la molécula de agua completa en la primera capa.

De este análisis se desprende que el solo valor de la carga de los iones no basta para explicar el comportamiento de la especie en el proceso de hidratación, sino que deben considerarse también el tamaño del ion hidratado y con ello su densidad de carga.

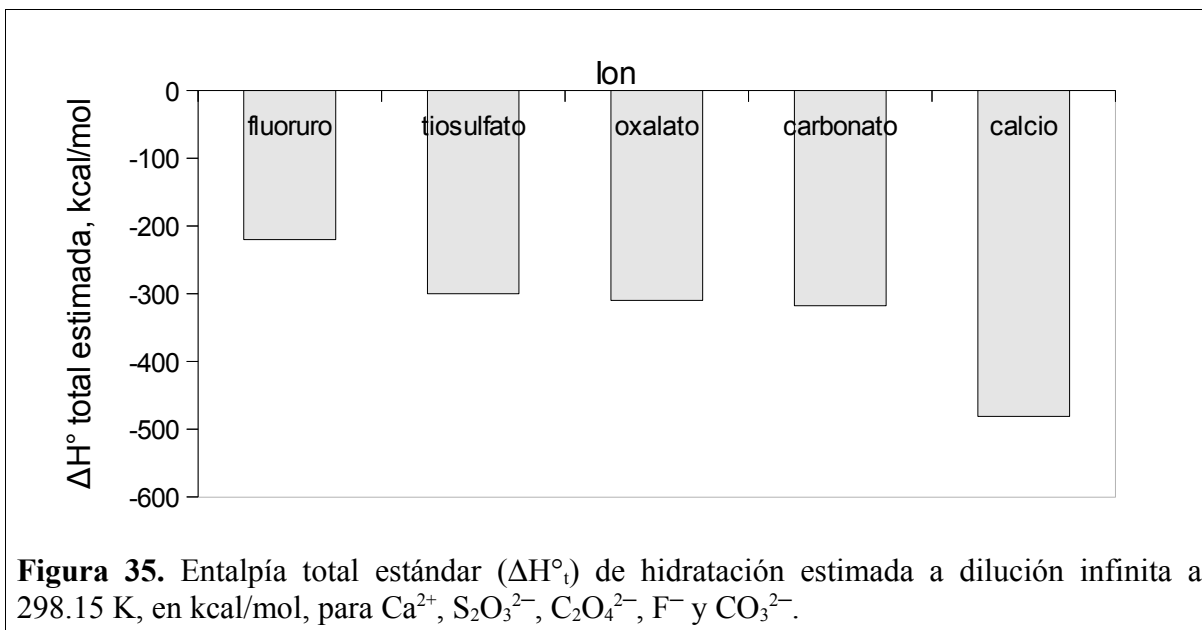
**Tabla XX.** Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_i$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para  $X + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons X(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $X = \text{Ca}^{2+}$ ,  $n=0-14$ ;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $n=1-16$ ;  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $n=1-14$ ;  $\text{F}^-$ ,  $n=1-10$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $n=1-9$ ; con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{F}^-$	$\text{CO}_3^{2-}$
1	-53.13	-20.65	-27.08	-38.14	-38.69
2	-100.93	-39.53	-51.8	-60.48	-71.32
3	-143.44	-54.62	-72.24	-77.69	-99.5
4	-181.45	-70.74	-91.49	-92.89	-119.51
5	-210.47	-84.57	-101.73	-103.81	-136.56
6	-235.84	-98.13	-116.58	-114.31	-152.08
7	-254.15	-111.13	-130.78	-118.71	-167.28
8	-270.87	-123.82	-143.56	-131.03	-179.92
9	-286.23	-133.93	-154.63	-138.74	-193.14
10	-299.40	-144.21	-165.95	-145.50	
11	-309.86	-153.39	-174.44		
12	-321.2	-163.70	-183.25		
13	-332.51	-174.01	-192.76		
14	-341.67	-181.96	-199.83		
15		-189.52	-211.87		
16		-202.22			
$\infty$	<b>-481.75</b>	<b>-300.64</b>	<b>-310.04</b>	<b>-220.67</b>	<b>-318.49</b>



**Figura 34.** Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para  $X + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons X(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $X = \text{Ca}^{2+}$ ,  $n=0-14$ ;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $n=1-16$ ;  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $n=1-14$ ;  $\text{F}^-$ ,  $n=1-10$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $n=1-9$ ; calculadas con el método RHF/6-31G\*.





#### 4.4 Hidratación de sales

Estudiamos la hidratación de varias sales de calcio. A continuación se presentan los resultados.

##### 4.4.1 Oxalato de calcio

###### 4.4.1.1 Capa de solvatación

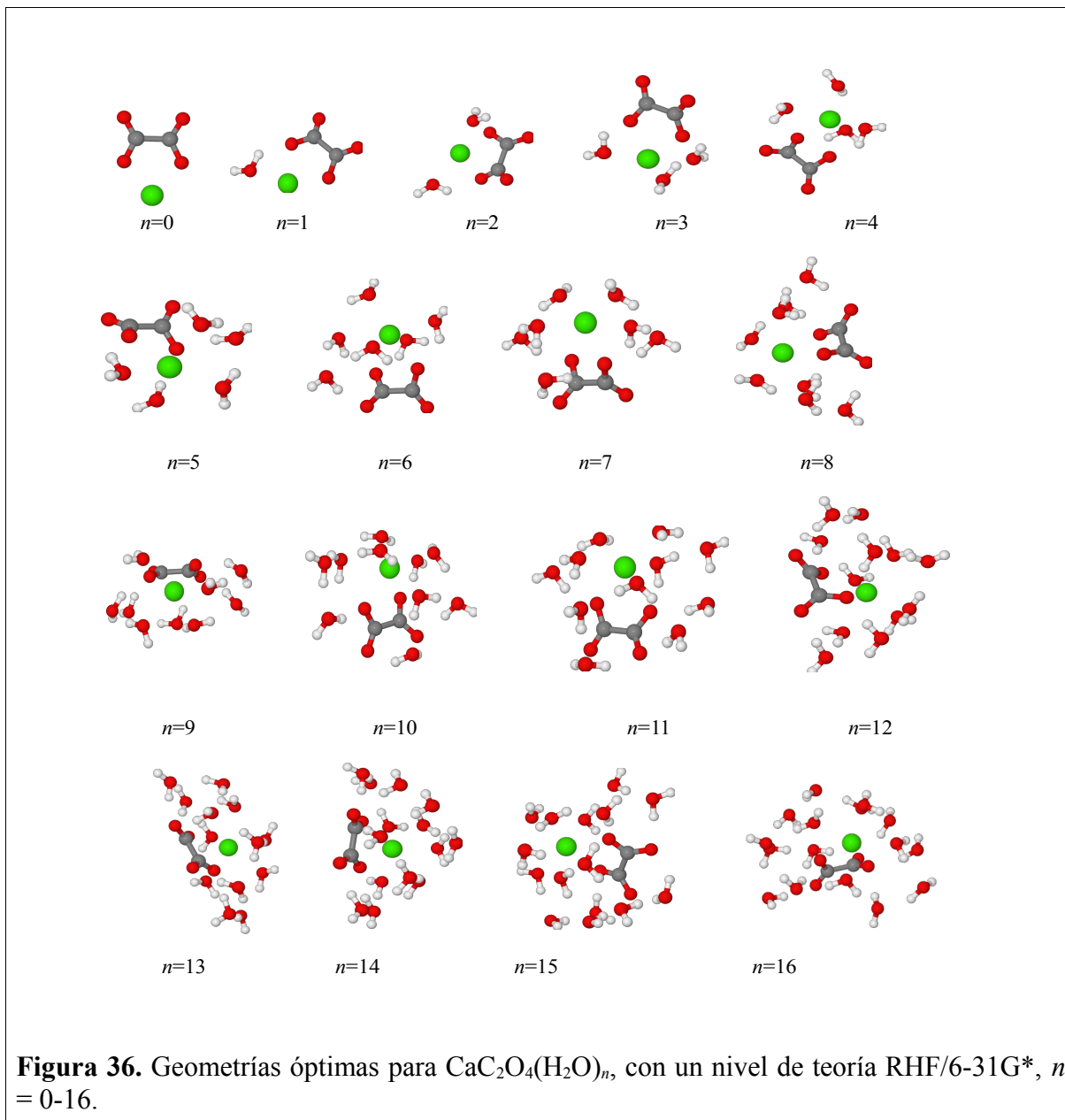
Se realizó la optimización y el análisis de frecuencias vibracionales para la molécula de  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  hasta con 16 moléculas de agua. La Figura 36 muestra las geometrías óptimas.

Al agregar una a una las moléculas de agua al oxalato de calcio, se aprecia que el polo negativo del agua está orientado hacia el ion calcio y el positivo hacia los oxígenos del oxalato; además, las moléculas de agua prefieren acercarse al calcio que al oxalato por la

mayor densidad de carga en el catión que en el anión. Así, el ion calcio queda dentro del agregado, totalmente rodeado de agua, mientras que el ion oxalato queda en la frontera y sin cubrirse del todo con el agua. Es evidente también que cada vez que se agrega una molécula de agua a la especie en estudio el espacio para agregar más moléculas de agua disminuye, por lo que las conformaciones del oxalato de calcio cambian.

La Tabla XXI presenta los parámetros geométricos de agregados de  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$  para valores seleccionados de  $n$ . No se encontraron en la literatura valores reportados para estos parámetros, los que aquí aparecen son resultado de este trabajo.

Las interacciones combinadas del ion calcio y las moléculas de agua con el oxalato distorsionan la longitud de enlace C-C a medida que la cantidad de moléculas de agua se incrementa; cambia de 1.59 Å a 1.57 Å al tomar las primeras tres moléculas de agua y luego varía entre 1.53 Å y 1.56 Å terminando en 1.54 Å para  $n=16$ . Las distancias de enlace C-O y los ángulos de enlace C-C-O en el oxalato de calcio son menos simétricos que en el ion oxalato, pero la solvatación tiende a simetrizar la estructura.



**Tabla XXI.** Parámetros geométricos optimizados al nivel de teoría RHF/6-31G\* para  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ .

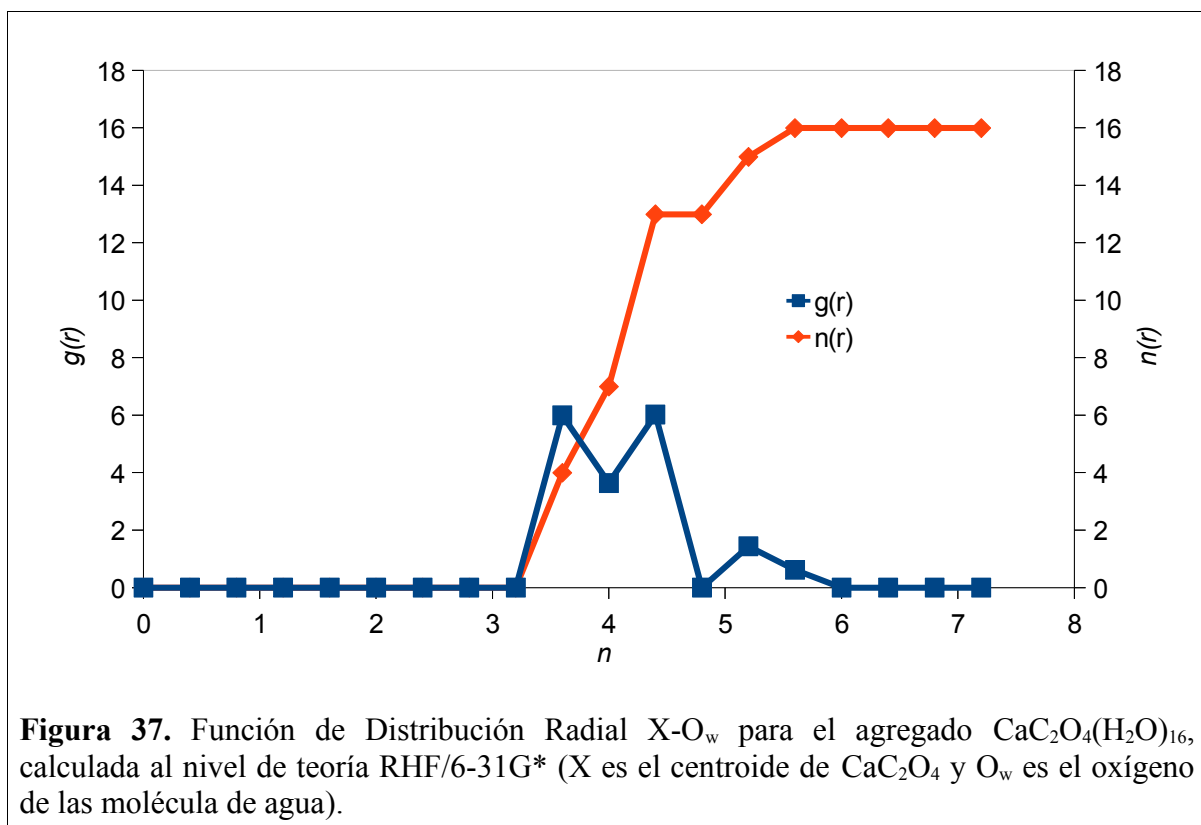
	$n=0$	$n=1$	$n=6$	$n=12$	$n=14$	$n=16$
Longitud de enlace C-C, Å	1.59	1.58	1.54	1.53	1.56	1.54
Longitud de enlace C-O, Å	1.19	1.19	1.20	1.21	1.22	1.21
	1.19	1.19	1.22	1.21	1.22	1.22
	1.30	1.30	1.28	1.27	1.26	1.27
	1.30	1.30	1.29	1.27	1.26	1.27
Distancia Ca-O, Å	2.15	2.17	2.37	2.41	2.39	2.44
	2.15	2.20	2.42	2.45	2.43	2.47
	4.13	4.16	3.93	4.10	4.17	4.11
	4.13	4.16	4.27	4.28	4.32	4.40
Distancia Ca-C, Å	2.97	3.00	3.02	3.11	3.11	3.12
		3.01	3.14	3.17	3.16	3.22
Ángulo de enlace O-C-O, °	125.8	125.6	125.5	126.4	125.7	126.3
		126.3	128.0	126.9	127.1	127.0
Ángulo de enlace O-C-C, °	114.8	114.2	109.5	111.5	113.8	112.9
	114.8	114.4	113.3	111.8	115.5	113.5
	119.4	119.3	120.7	121.4	118.7	120.1
	119.4	120.2	122.4	121.6	118.9	120.1
Ángulo diedro O-C-C-O, °	-0.1	16.8	59.2	56.5	14.5	47.7
Puentes de hidrógeno oxalato-agua		1	4	5	5	8
Puentes de hidrógeno agua-agua			3	12	15	17

Todas las estructuras optimizadas tienen al ion calcio localizado entre ambos grupos carboxilato. El ion calcio ocupa una cavidad delimitada por los átomos O-C-C-O del oxalato, favoreciendo la planaridad en la estructura por su atracción electrostática hacia los átomos de oxígeno, como lo muestra la Figura 36. A medida que aumenta la cantidad de moléculas de agua, el calcio y el oxalato se separan por el efecto dieléctrico del agua sobre las cargas iónicas.

Las moléculas de agua cercanas al ion calcio orientan sus oxígenos hacia él mientras que las cercanas al oxalato orientan sus hidrógenos hacia los oxígenos del oxalato, de tal modo que en el agregado de  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$  se forman menos puentes de hidrógeno que en el de

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$  debido a que el  $\text{Ca}(\text{II})$  rompe el patrón donador-aceptor del oxalato solvatado. Estudiamos agregados hasta con  $n=16$  y encontramos que el número de coordinación promedio de los átomos de oxígeno del oxalato para el oxalato de calcio es 2 mientras que el número de coordinación promedio de los átomos de oxígeno del oxalato para el ion oxalato es 3.

La primera capa de hidratación está poco definida debido a la forma no esférica del oxalato de calcio; consta de 13 moléculas de agua, todas entre 3.2 y 4.8 Å (ver Figura 37). No se encontraron reportes acerca de la hidratación del oxalato de calcio.



La distancia promedio del centro del  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  al oxígeno de las moléculas de agua es de 4.27 Å en el agregado con 16 moléculas de agua.

#### 4.4.1.2 Valores energéticos

Obtuvimos los valores energéticos para las estructuras óptimas de los agregados  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-16$  (Tabla LIV, APÉNDICE A). Hay una relación lineal entre la energía electrónica y la cantidad de moléculas de agua; la diferencia de una especie a la siguiente es similar a la energía de una molécula de agua. El hecho de que los valores sean cada vez más negativos indica que las especies existen y que se estabilizan más al agregar más moléculas de agua.

La Tabla XXII presenta las energías de unión secuencial de las moléculas de agua al oxalato de calcio. A medida que se agregan las moléculas de agua, su contribución relativa a la estabilización decrece. Las primeras moléculas de agua interaccionan más fuertemente con el  $\text{Ca(II)}$  que con el oxalato debido a la mayor densidad de carga sobre el calcio.

El mayor efecto estabilizante lo tienen las primeras dos moléculas de agua porque sus oxígenos son atraídos por la carga positiva del ion calcio. Las siguientes también interaccionan con el ion calcio, pero la carga de este ya estaba parcialmente compensada con las primeras y eso hace que disminuya su contribución a la estabilización.

Los puentes de hidrógeno oxalato-agua son preferibles sobre los agua-agua porque la interacción carga-dipolo es más fuerte que la dipolo-dipolo, pero cuando las cargas electrostáticas en el oxalato están compensadas, las moléculas de agua adicionales forman puentes de hidrógeno entre sí aportando una estabilización neta menor. Por eso, aunque los puentes de hidrógeno agua-agua aumentan más que los oxalato-agua en los agregados más hidratados, su efecto en la estabilización de la especie es menos importante (ver Tablas XXI y XXII).

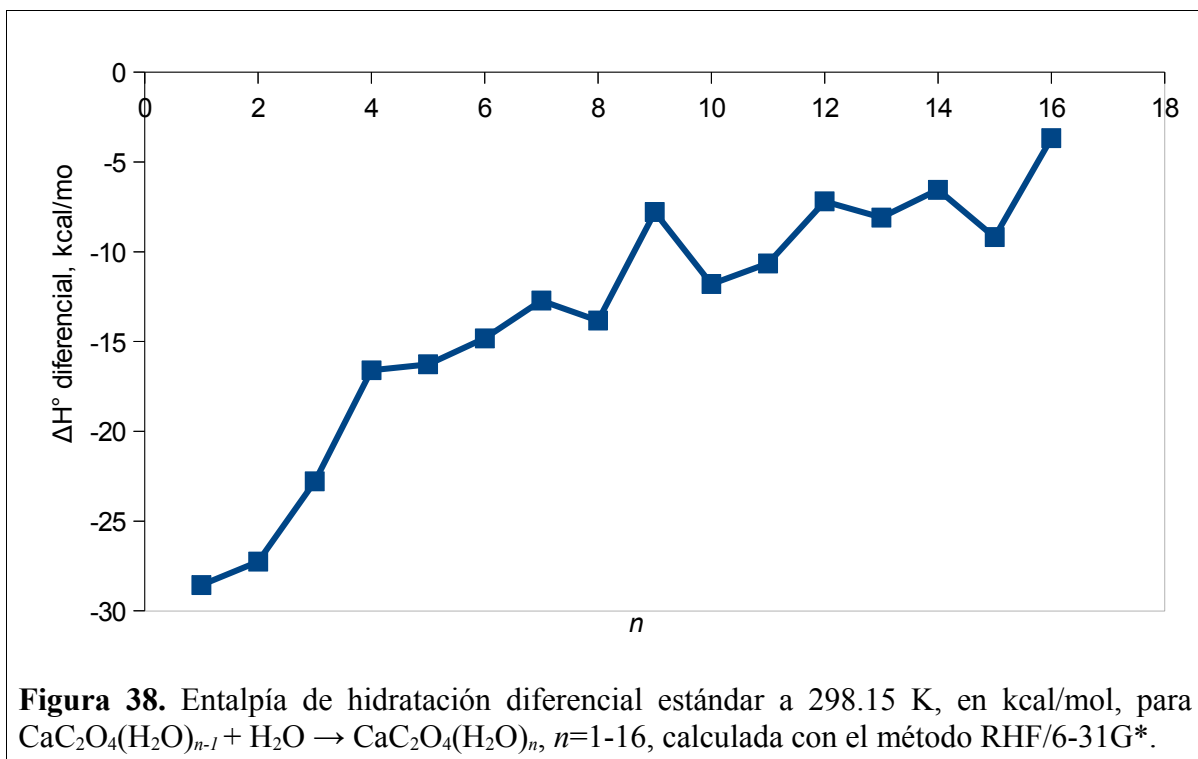
**Tabla XXII.** Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-16$  a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\Delta E$
1	-30.40
2	-29.08
3	-24.53
4	-18.65
5	-18.50
6	-16.98
7	-15.02
8	-16.12
9	-9.92
10	-13.69
11	-13.22
12	-9.15
13	-9.53
14	-9.34
15	-11.20
16	-6.40

Una energía de unión secuencial cercana a 15 kcal/mol o mayor indica una fuerte interacción por solvatación<sup>146</sup>, como en estos agregados para  $n \leq 8$ . A medida que  $n$  se incrementa, la energía de estabilización decrece, lo cual es consistente con el comportamiento general de otros agregados hidratados.

En la Figura 38 se presentan los resultados para la diferencia de entalpía asociada con

la hidratación secuencial del oxalato de calcio.



A semejanza del proceso de hidratación para el ion oxalato, cuando hay una cantidad pequeña de moléculas de agua es fácil ver la diferencia en la estabilización para la adición de una más, pero para  $n=5$  o mayor, la contribución debida a la formación de puentes de hidrógeno oxalato-agua y agua-agua se neutraliza con los efectos estéricos y repulsiones agua-agua y esto provoca una oscilación en los valores de la entalpía diferencial; sin embargo, se aprecia una tendencia a aumentar.

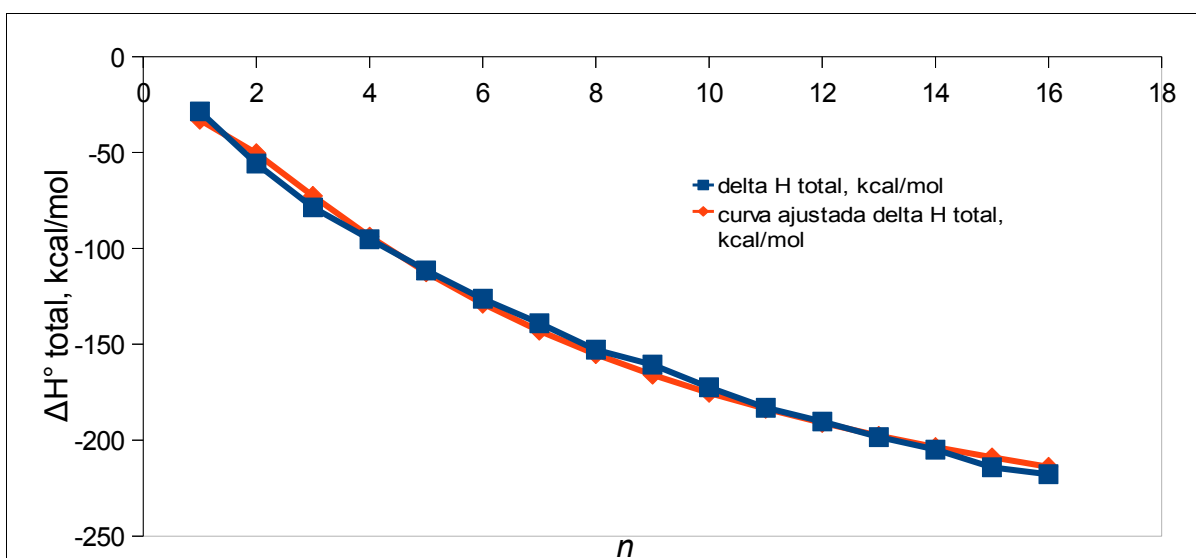
Se obtienen valores más negativos en la entalpía diferencial para la hidratación del ion calcio que para la del oxalato y del oxalato de calcio debido a que la carga está más localizada en el calcio y esto permite una interacción electrostática más fuerte con las moléculas de agua (comparar las Tablas VI, XI y la Figura 38).



La Figura 39 muestra la entalpía total estándar para el proceso de hidratación del oxalato de calcio. En general, el comportamiento de esta propiedad termodinámica calculada con RHF/6-31G\* es muy regular, resultando más negativa a mayor cantidad de moléculas de agua, lo que indica una mayor estabilización del agregado. La ecuación de la curva ajustada es:

$$\Delta H_t^\circ = -313.938 + \frac{2095.517}{(n+3)} - \frac{3888.710}{(n+3)^2} \quad (25)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9961 y un error estándar en el término independiente de 5.3. De aquí estimamos que la entalpía de hidratación a dilución infinita es de  $-313.938$  kcal/mol.

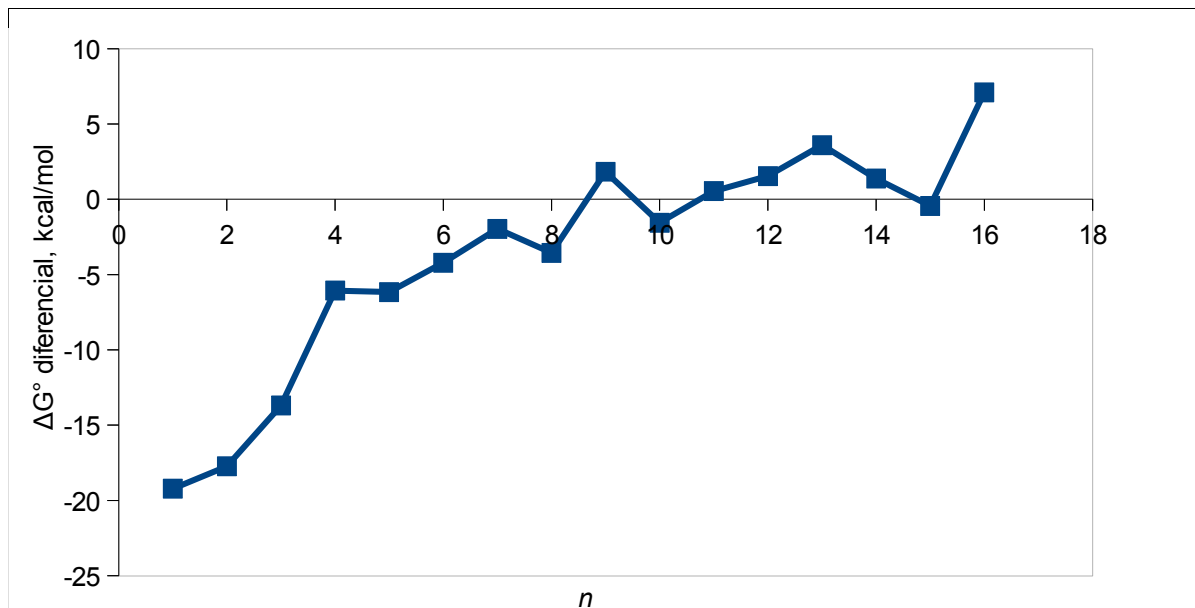


**Figura 39.** Entalpía de hidratación total estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-16$ , calculada con el método RHF/6-31G\*. En rojo se insertó la curva ajustada.

Igual que ocurrió con la entalpía diferencial, la entalpía total para la hidratación del oxalato de calcio es menos negativa que para la hidratación del calcio porque en este la

localización de su carga permite una interacción más fuerte con las moléculas de agua.

Calculamos también la variación en la función de Gibbs diferencial y total para el proceso de hidratación del oxalato de calcio; los resultados se presentan en las Figuras 40 y 41.

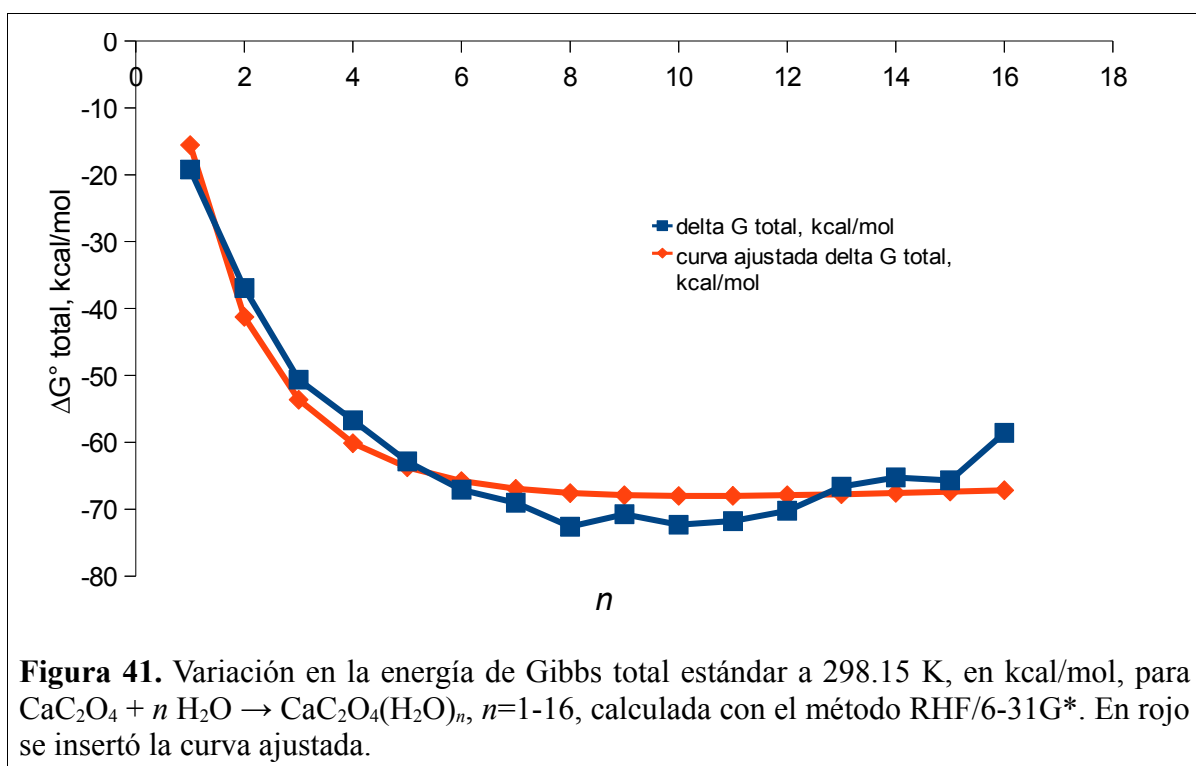


**Figura 40.** Variación en la energía de Gibbs diferencial estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-16$ , calculada con el método RHF/6-31G\*.

El comportamiento de  $\Delta G^\circ_t$  es más regular que el  $\Delta G^\circ_d$  ya que el impacto de la incertidumbre en los términos entrópicos se promedia al considerar varias moléculas de agua en cada cálculo. En la conciencia de que los métodos computacionales presentan limitaciones en este aspecto, estimamos que la hidratación del oxalato de calcio es un proceso espontáneo y que la variación de energía libre de Gibbs asociada a este proceso queda representada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G_t^\circ = -59.352 - \frac{248.082}{(n+3)} + \frac{1691.758}{(n+3)^2} \quad (26)$$

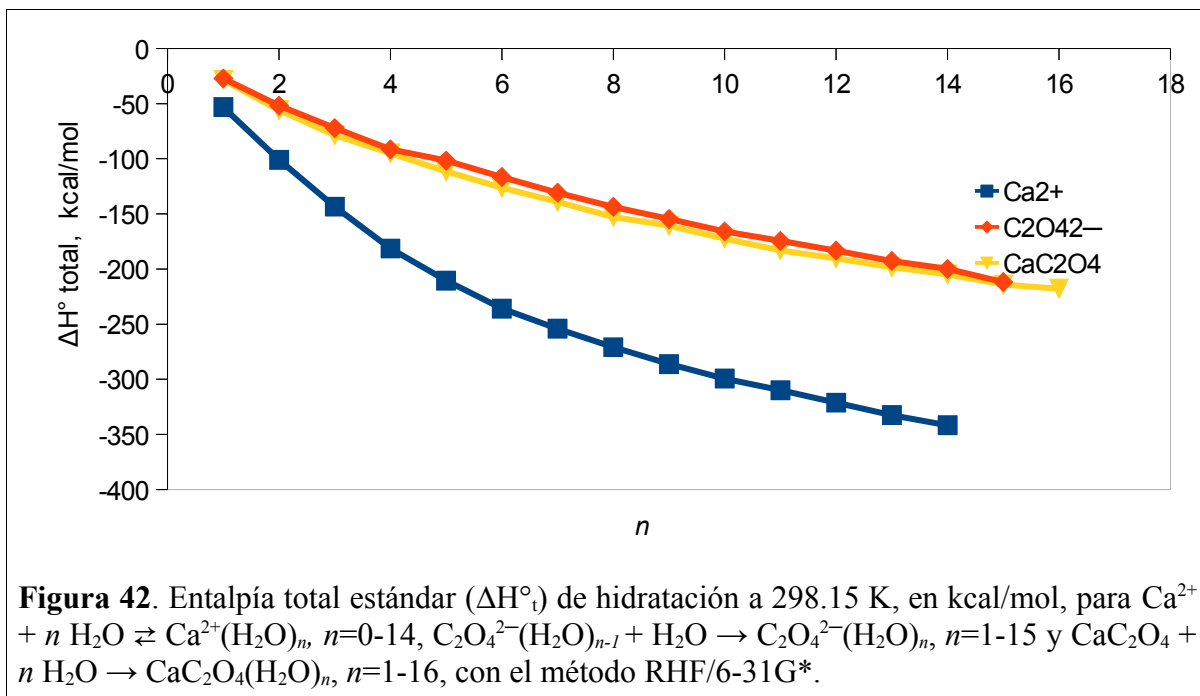
con un coeficiente de correlación de 0.9350 y un error estándar en el término independiente de 5.4. De aquí estimamos que la energía libre de Gibbs a dilución infinita es de  $-59.352$  kcal/mol.



#### 4.4.1.3 Entalpía de hidratación de la sal y sus iones

La Figura 42 muestra la comparación de las entalpías de hidratación del oxalato de calcio y sus iones. Los valores de entalpía total son más negativos para la hidratación del ion calcio que para la del ion oxalato y la sal. La carga del catión está más localizada que en el caso del anión, por lo que las moléculas de agua la compensan de manera más efectiva por

atracción carga-dipolo resultando en una mayor estabilización.



#### 4.4.1.4 Entalpía de disociación de la sal

Para calcular los cambios de energía asociados a la disociación del oxalato de calcio se utilizaron los valores de entalpía de la sal y sus iones, mismas que aparecen en la Tabla XXIII.

Analizamos el proceso de disociación como lo hicieron Woon y Dunning<sup>149</sup> para haluros alcalinos. Al agregar la primera molécula de agua al oxalato de calcio, es estabilizado por 28.56 kcal/mol, pero los productos iónicos se estabilizan por 53.13 kcal/mol si asociamos esa agua al ion calcio o 27.08 kcal/mol si lo hacemos con el ion oxalato. Como el Ca(II) muestra la mayor estabilización por el agua, como se puede ver en la Tabla XXV, calculamos la energía de disociación con la ecuación (7) tratando de completar  $n'$  primero, y asignando las moléculas de agua remanentes (si acaso hay) a  $n''$ . Este modelo va de acuerdo con el trabajo

de Zhang *et al.*<sup>7</sup>, en el que reportaron que en sistemas de pares iónicos hidratados en los cuales la estabilidad por la hidratación del catión es mayor que la del anión, este difícilmente puede romper la estructura de la capa de solvatación del catión.

**Tabla XXIII.** Entalpía estándar ( $H^\circ$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-15$  y  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-16$ , calculada con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$	$\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$
0	-424260.21	-235328.41	-660086.49
1	-471979.60	-283021.75	-707781.34
2	-519693.66	-330712.72	-755474.90
3	-567402.42	-378399.41	-803163.98
4	-615106.69	-426080.92	-850846.88
5	-662801.96	-473761.42	-898529.45
6	-710493.59	-521442.53	-946210.56
7	-758178.16	-569122.99	-993889.58
8	-805861.13	-616802.02	-1041569.71
9	-853542.75	-664479.35	-1089243.80
10	-901222.18	-712156.93	-1136921.89
11	-948898.90	-759831.68	-1184598.84
12	-996576.50	-807506.75	-1232272.33
13	-1044254.06	-855182.52	-1279946.72
14	-1091929.48	-902855.85	-1327619.57
15		-950534.14	-1375295.05
16			-1422965.02

**Tabla XXV.** Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-15$  y  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-16$ , con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4$
1	-53.13	-27.08	-28.60
2	-100.93	-51.80	-55.89
3	-143.44	-72.24	-78.72
4	-181.45	-91.49	-95.36
5	-210.47	-101.73	-111.67
6	-235.84	-116.58	-126.53
7	-254.15	-130.78	-139.29
8	-270.87	-143.56	-153.16
9	-286.23	-154.63	-160.99
10	-299.4	-165.95	-172.83
11	-309.86	-174.44	-183.51
12	-321.2	-183.25	-190.75
13	-332.51	-192.76	-198.88
14	-341.67	-199.83	-205.48
15		-211.87	-214.70
16			-218.41

**Tabla XXIV.** Entalpía estándar de disociación ( $\Delta H^\circ_D$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ ,  $n' + n'' = n$ ,  $n=1-16$ , calculada con el método RHF/6-31G\*.

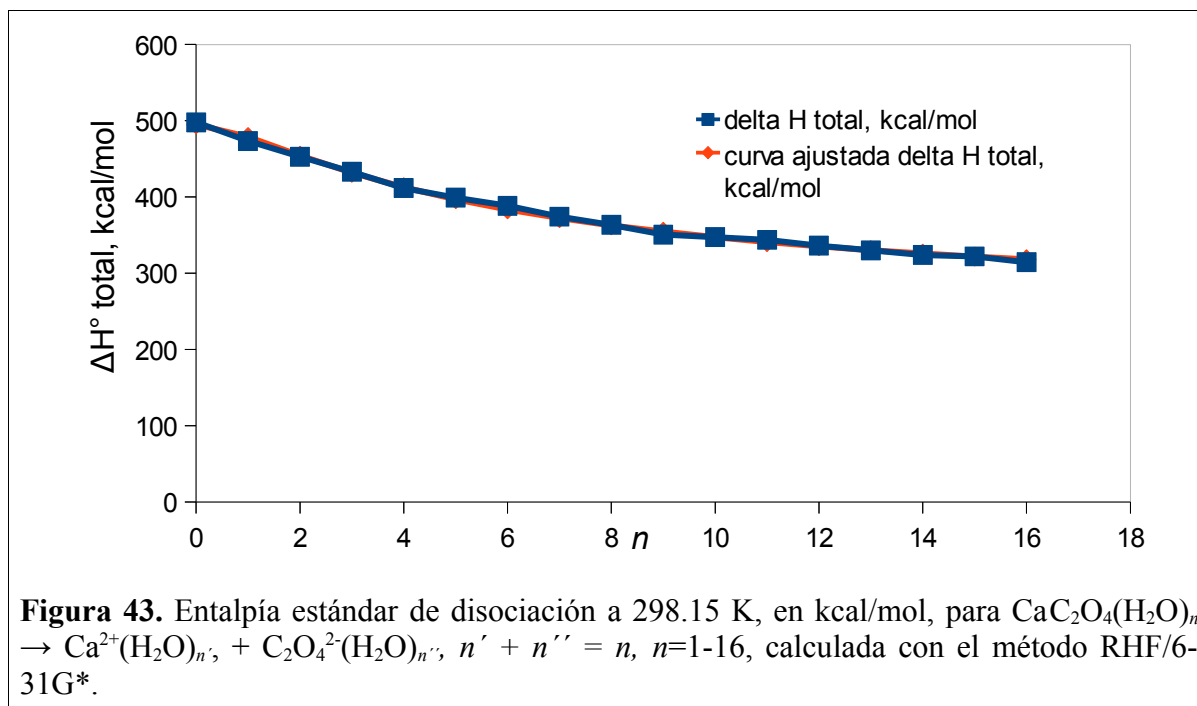
$n$	$\Delta H^\circ_{298}$
0	497.88
1	473.34
2	452.83
3	433.16
4	411.79
5	399.08
6	388.57
7	374.24
8	363.40
9	350.79
10	347.39
11	343.82
12	336.20
13	330.14
14	323.96
15	322.11
16	314.50

La Tabla XXIV y la Figura 43 presentan la entalpía de disociación del oxalato de calcio con “ $n$ ” moléculas de agua. Este proceso es endotérmico, aunque la energía requerida decrece

al aumentar la cantidad de moléculas de agua y tiende a 246.710 kcal/mol, como lo indica la ecuación de la curva ajustada:

$$\Delta H_i^\circ = 246.710 + \frac{1475.484}{(n+3)} - \frac{2189.039}{(n+3)^2} \quad (27)$$

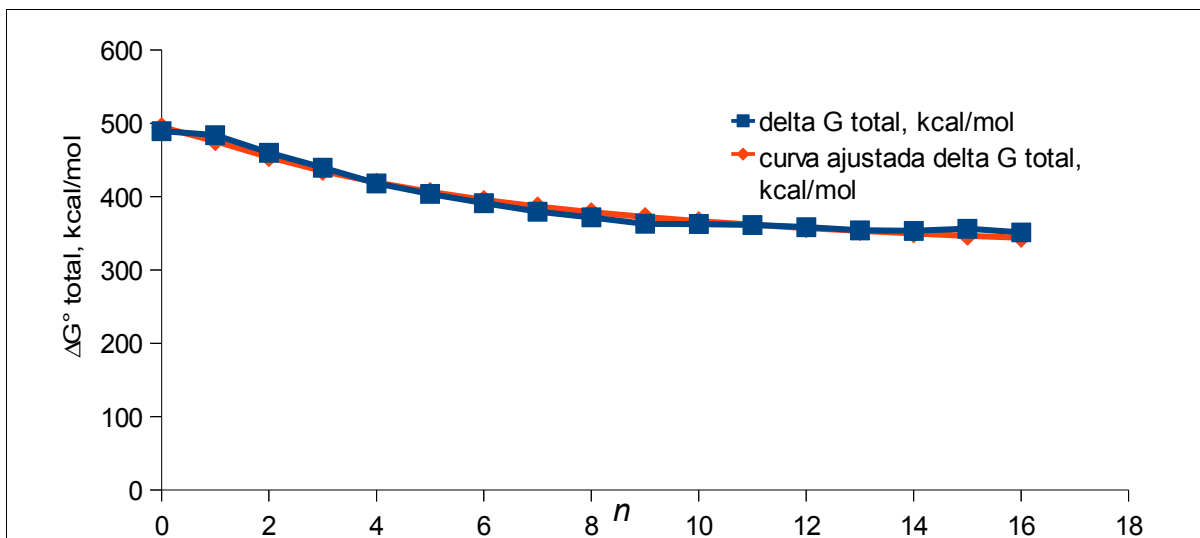
con un coeficiente de correlación de 0.9977 y un error estándar en el término independiente de 2.8.



Reportamos también el cambio en la energía de Gibbs asociado a la disociación del oxalato de calcio con  $n$  moléculas de agua en la Figura 44. La disociación no es favorecida, ya que se obtienen valores positivos en  $\Delta G^\circ$  a 298.15 K. Esto coincide con la constante de formación de la sal en su forma molecular a partir de sus iones, que es de  $1.5 \times 10^3$  a  $25^\circ\text{C}^{150}$ , lo cual indica que es más factible la formación del oxalato de calcio que su forma disociada. El valor de  $\Delta G^\circ$  decrece al aumentar  $n$  y tiende a 288.032 kcal/mol, como lo muestra la ecuación

de la curva ajustada:

$$\Delta G_t^\circ = 288.032 + \frac{1143.202}{(n+3)} - \frac{1567.434}{(n+3)^2} \quad (28)$$



**Figura 44.** Variación en la energía libre de Gibbs estándar de disociación a 298K, en kcal/mol, para  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ ,  $n' + n'' = n$ ,  $n=1-16$ , calculada con el método RHF/6-31G\*.

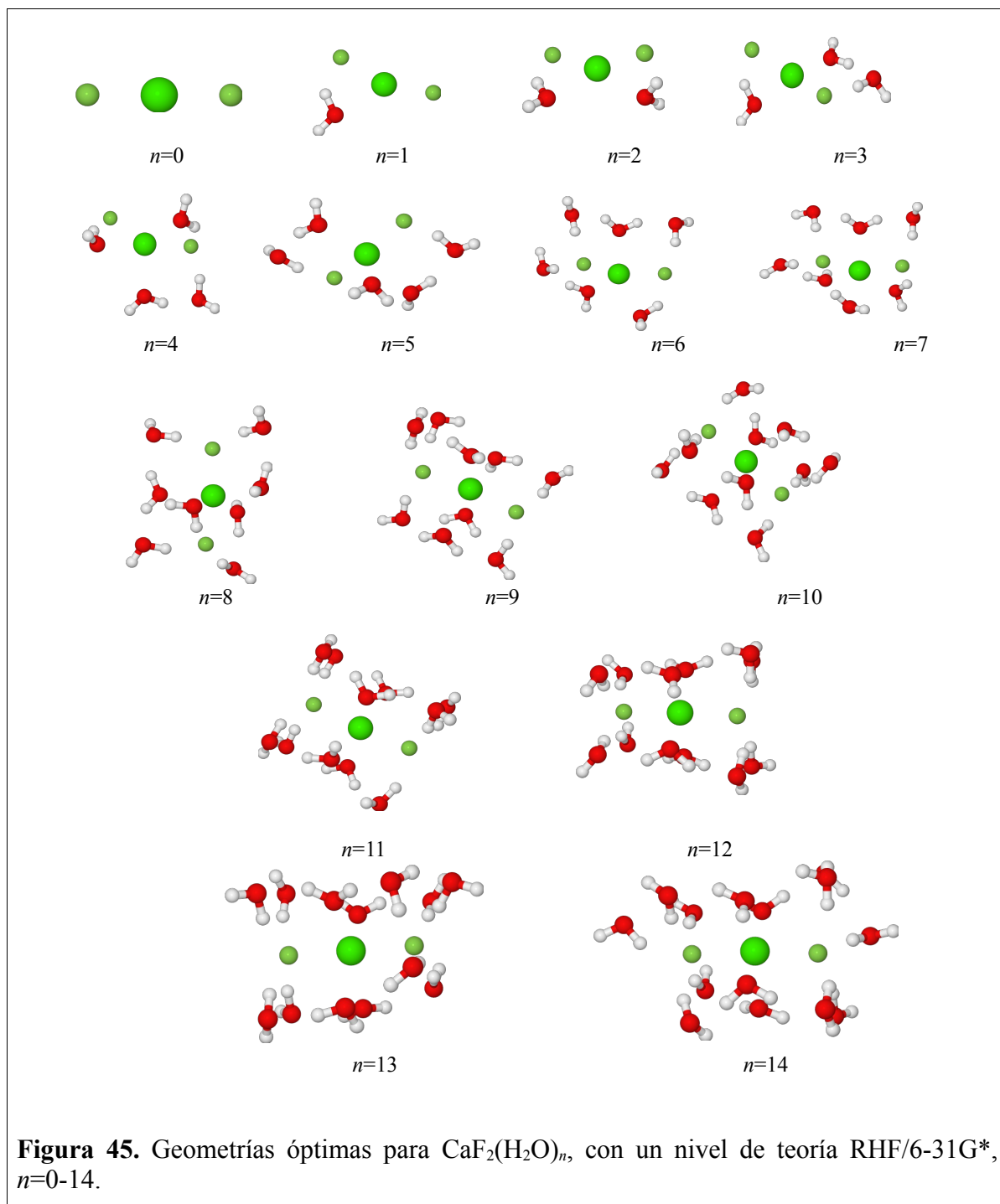
## 4.4.2 Fluoruro de calcio

### 4.4.2.1 Capa de solvatación

Se realizó la optimización geométrica y el análisis de frecuencias vibracionales para la molécula de  $\text{CaF}_2$  hasta con 14 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . La Figura 45 muestra las geometrías óptimas.

Las moléculas de agua orientan su polo negativo hacia el calcio y el positivo hacia los átomos de flúor. Dada la geometría lineal del fluoruro de calcio, las moléculas de agua se van agregando primero a lo largo de la estructura de la sal y después cubren los extremos.





La tabla XXVI presenta los parámetros geométricos de agregados de  $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  para valores seleccionados de  $n$ . A medida que aumenta la cantidad de moléculas de agua, la

distancia Ca-F aumenta por el efecto dieléctrico del agua sobre las cargas iónicas; cambia de 2.05 Å en la sal a 2.27 y 2.32 Å en el agregado con 14 moléculas de agua. La hidratación modifica también el ángulo F-Ca-F llevándolo de 180 ° en la sal hasta 116.0 ° en el agregado con 7 moléculas de agua y volviendo a aumentar al agregar más aguas hasta 174.1 ° con 14.

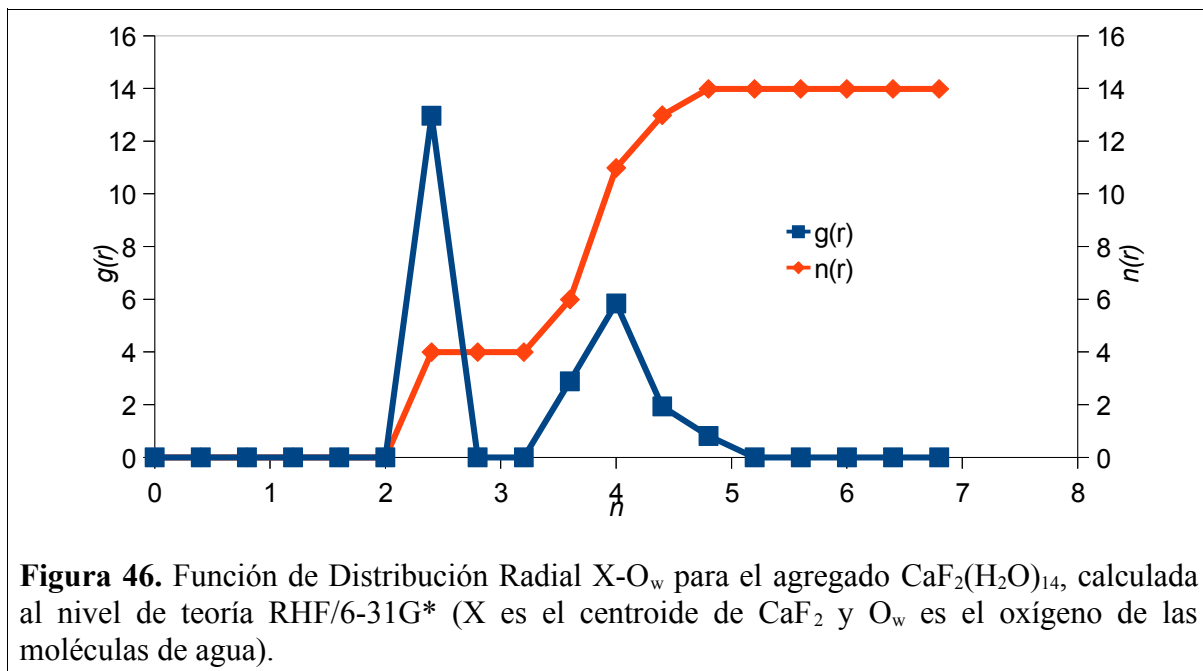
**Tabla XXVI.** Parámetros geométricos optimizados al nivel de teoría RHF/6-31G\* para  $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ .

	<i>n</i> =0	<i>n</i> =1	<i>n</i> =2	<i>n</i> =4	<i>n</i> =6	<i>n</i> =7	<i>n</i> =8	<i>n</i> =12	<i>n</i> =14
Distancia Ca-F, Å	2.05	2.05	2.12	2.14	2.18	2.21	2.20	2.26	2.27
	2.05	2.12	2.12	2.20	2.18	2.26	2.27	2.29	2.32
Ángulo de enlace F-Ca-F, °	180.0	156.6	148.7	131.5	134.2	116.0	169.4	173.8	174.1
Puentes de hidrógeno fluoruro-agua	0	1	2	3	4	5	5	8	8
Puentes de hidrógeno agua-agua	0	0	0	1	3	3	4	10	12

Cada molécula de agua que se agrega forma puentes de hidrógeno con el fluoruro de calcio, con la cuarta empieza la formación de puentes de hidrógeno agua-agua. Los hidrógenos de los puentes F-H compensan parcialmente la alta densidad electrónica de los iones fluoruro y llegan a un máximo de ocho; los puentes agua-agua siguen en aumento al agregar más moléculas de agua hasta 12 para el agregado con 14 moléculas de agua.

De acuerdo a la FDR, la primera capa de hidratación para el fluoruro de calcio está conformada con cuatro moléculas de agua ubicadas a una distancia promedio de 2.46 Å del centroide (ubicado dentro de la esfera del calcio) y orientadas con los átomos de oxígeno hacia el calcio. Estas cuatro están unidas por puente de hidrógeno a otras moléculas de agua que a su vez forman puentes con otras o con los átomos de flúor. Las diez restantes completan la siguiente esfera de hidratación (Figura 46), se encuentran a una distancia promedio de 4.06 Å

del centroide. No se encontraron reportes acerca de la hidratación del fluoruro de calcio.



#### 4.4.2.2 Valores energéticos

En la Tabla LV, en el APÉNDICE A, aparecen los valores energéticos para las estructuras óptimas de los agregados de CaF<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n=0-14. Como en otras especies hidratadas, hay una relación lineal entre la energía electrónica y la cantidad de moléculas de agua.

La Tabla XXVII presenta las energías de unión secuencial de las moléculas de agua al fluoruro de calcio. A medida que se agregan más moléculas de agua, su contribución relativa a la estabilización decrece. Las primeras dos moléculas de agua interactúan más fuertemente tanto con el calcio como con el fluoruro, ya que su naturaleza dipolar compensa parcialmente las cargas de los iones en la sal; por esta razón, cuando se agregan las siguientes, su contribución a la estabilización es menor.

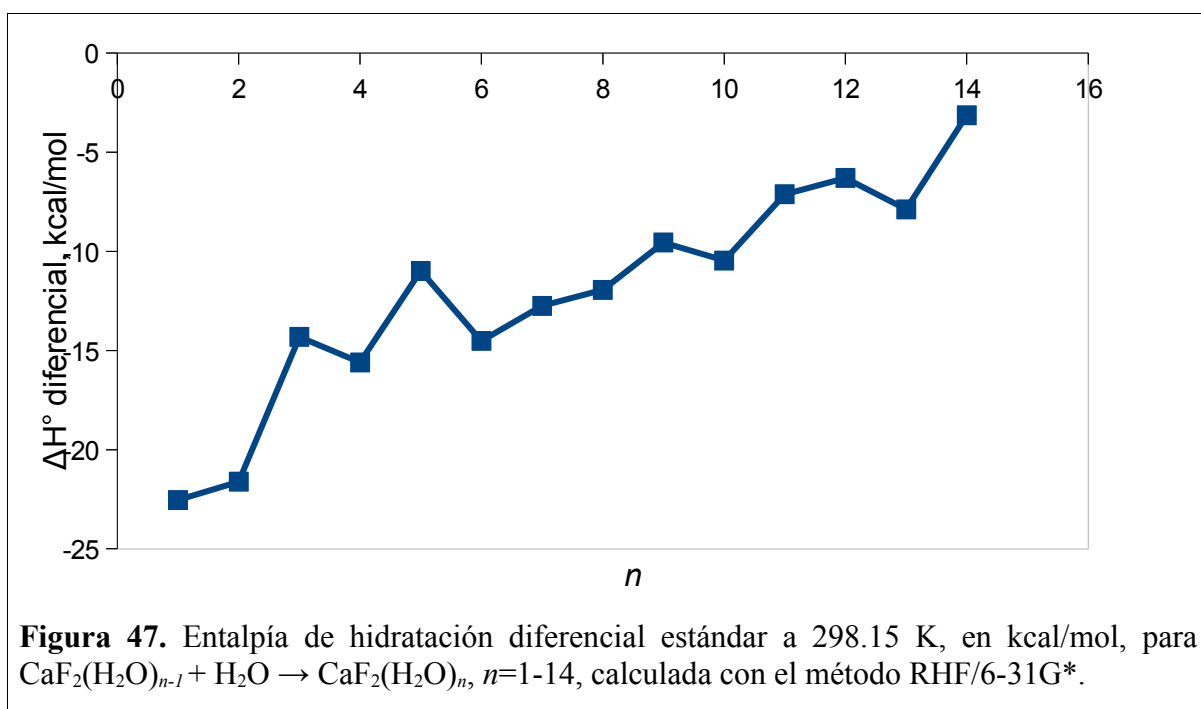
**Tabla XXVII.** Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema  $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-14$  a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\Delta E$
1	-24.60
2	-23.39
3	-16.36
4	-17.49
5	-12.82
6	-17.27
7	-14.76
8	-13.82
9	-12.23
10	-12.78
11	-9.19
12	-8.26
13	-10.07
14	-5.06

Los puentes de hidrógeno fluoruro-agua son preferibles a los agua-agua porque la interacción carga-dipolo es mayor que la dipolo-dipolo, pero cuando las cargas electrostáticas en el fluoruro están compensadas, las moléculas de agua adicionales forman puentes de hidrógeno entre sí aportando una estabilización neta menor. Por eso, aunque los puentes de hidrógeno agua-agua aumentan más que los fluoruro-agua en los agregados más hidratados, su efecto en la estabilización de la especie es menos importante (Tablas XXVI y XXVII).

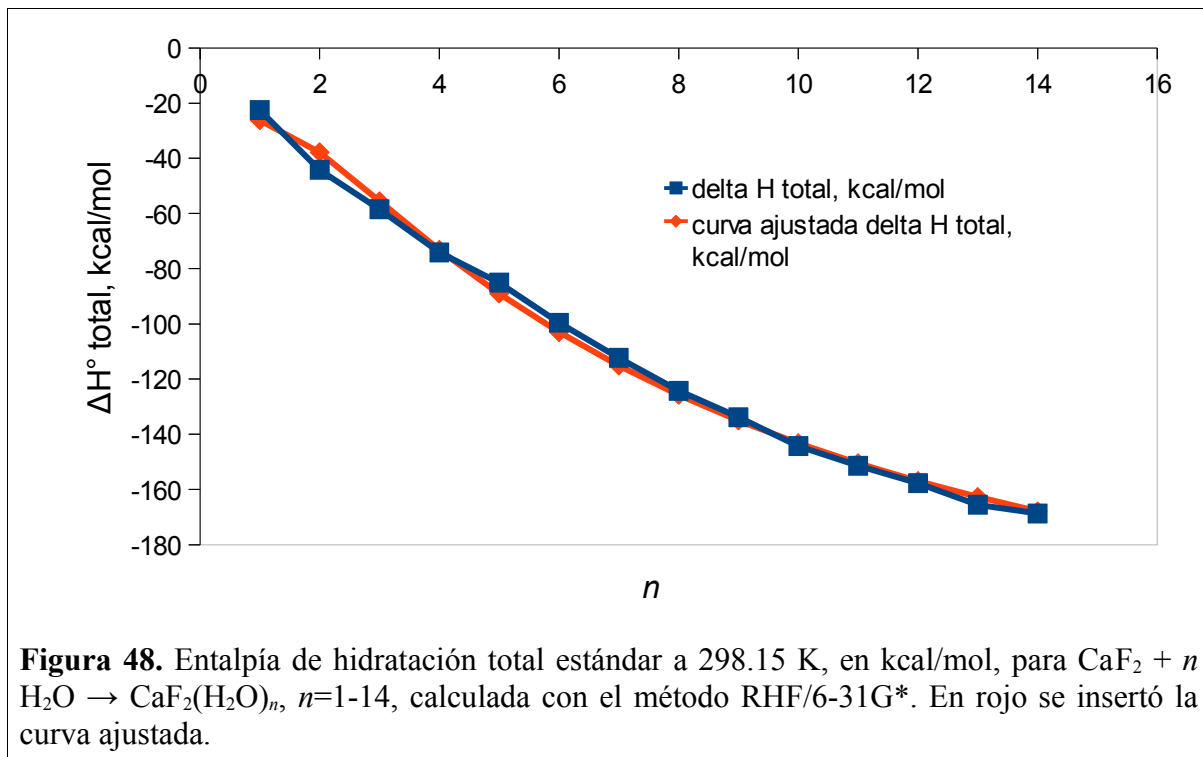
Una energía de unión secuencial cercana a 15 kcal/mol o mayor indica una fuerte interacción por solvatación<sup>146</sup>, como en estos agregados para  $n \leq 7$ . Al aumentar  $n$ , la energía de estabilización decrece, lo cual es consistente con el comportamiento general de otros agregados hidratados.

En la Figura 47 presentamos los resultados para la diferencia de entalpía asociada con la hidratación secuencial del fluoruro de calcio. La contribución a la estabilización atribuible a la formación de puentes de hidrógeno fluoruro-agua y agua-agua se neutraliza con los efectos estéricos que se vuelven más importantes al crecer el agregado y esto ocasiona una oscilación en los valores de la entalpía diferencial; sin embargo, se aprecia una tendencia a aumentar.



Se obtienen valores más negativos en la entalpía diferencial para la hidratación del ion calcio que para la del fluoruro y del fluoruro de calcio debido a la mayor densidad de carga en

el calcio, lo que permite una interacción electrostática más fuerte con las moléculas de agua (comparar las Tablas VII, XIV y la Figura 47).



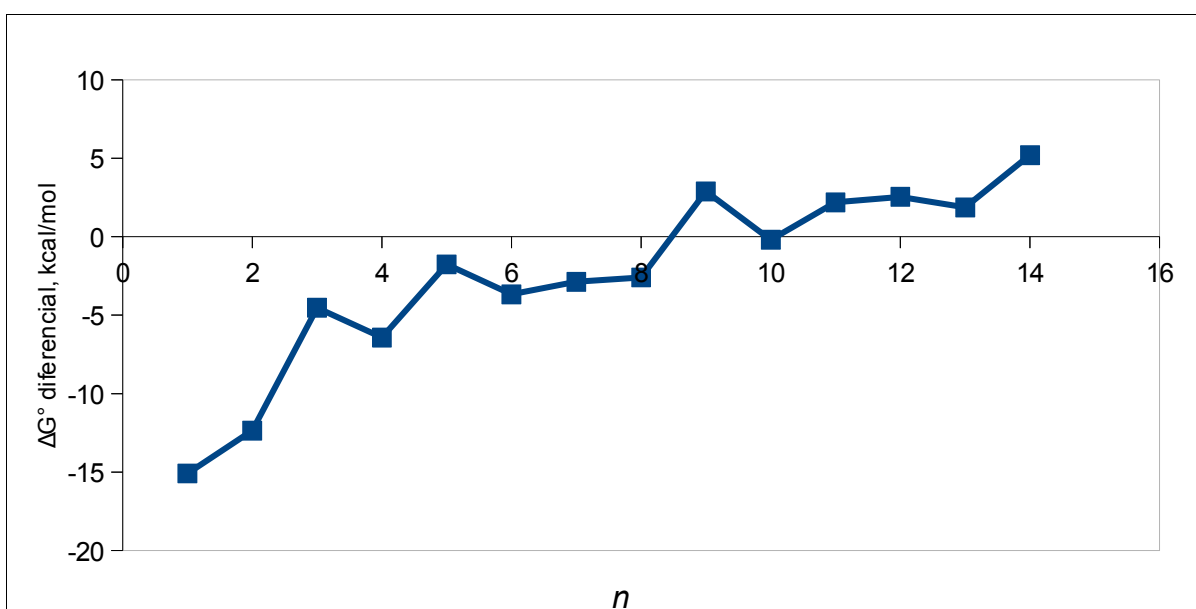
La Figura 48 muestra la entalpía total estándar para el proceso de hidratación del fluoruro de calcio. En general, el comportamiento de esta propiedad termodinámica calculada con RHF/6-31G\* es muy regular, resultando más negativa a mayor cantidad de moléculas de agua, lo que indica una mayor estabilización del agregado. La ecuación de la curva ajustada es:

$$\Delta H_t^\circ = -264.534 + \frac{1854.590}{(n+3)} - \frac{3604.816}{(n+3)^2} \quad (29)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9961 y un error estándar en el término independiente de 5.2. Estimamos que la entalpía de hidratación a dilución infinita es de -264.533 kcal/mol.

La entalpía total de hidratación del fluoruro de calcio es menos negativa que la del ion calcio porque en este la localización de su carga permite una interacción más fuerte con las moléculas de agua.

Calculamos también la variación en la función de Gibbs diferencial y total para el proceso de hidratación del fluoruro de calcio; los resultados se presentan en la Figuras 49 y 50.

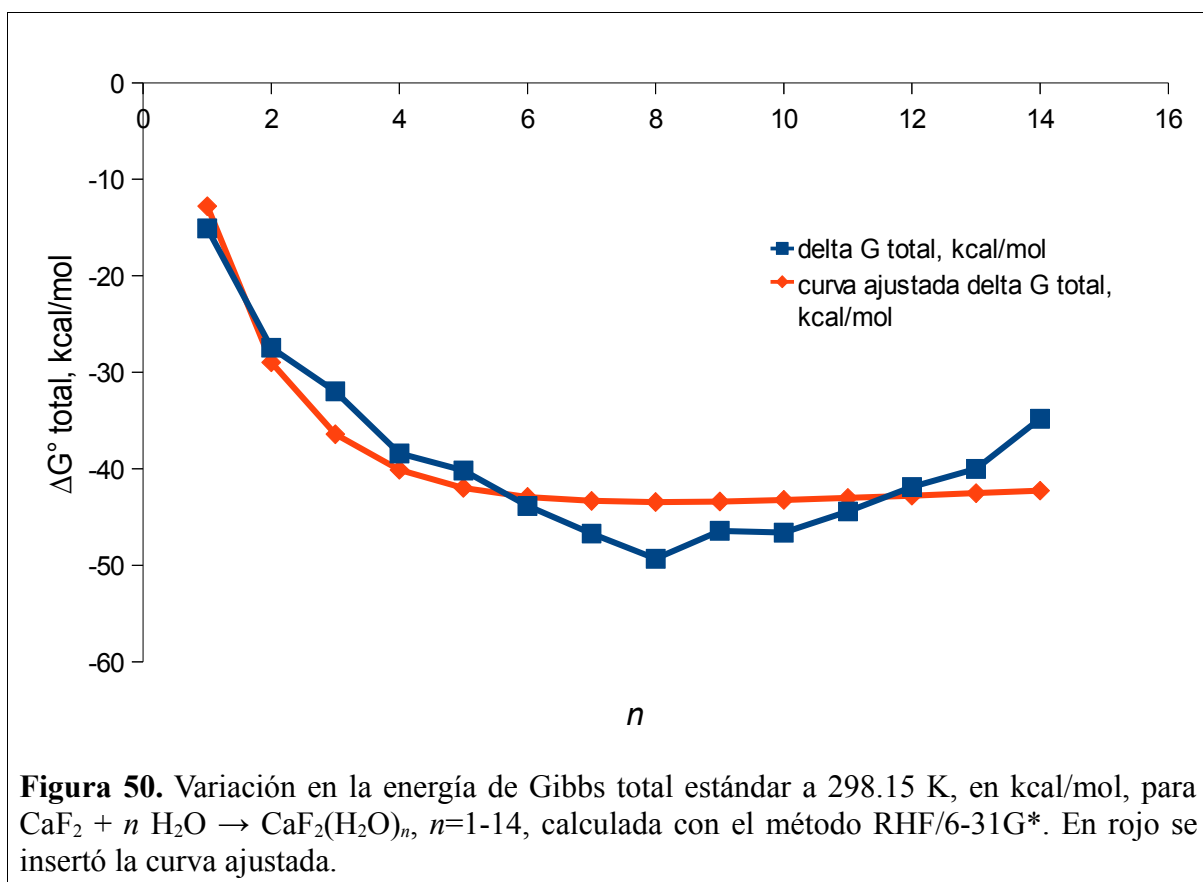


**Figura 49.** Variación en la energía de Gibbs diferencial estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-14$ , calculada con el método RHF/6-31G\*.

El comportamiento de  $\Delta G^\circ_i$  es más regular que el de  $\Delta G^\circ_d$  ya que el impacto de la incertidumbre en los términos entrópicos se promedia al considerar varias moléculas de agua en cada cálculo. En la conciencia de que los métodos computacionales presentan limitaciones en este aspecto, estimamos que la hidratación del fluoruro de calcio es un proceso espontáneo y que la variación de energía de Gibbs asociada a este proceso queda representada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G_t^\circ = -33.685 - \frac{216.256}{(n+3)} + \frac{1199.449}{(n+3)^2} \quad (30)$$

con un coeficiente de correlación de 0.8513 y un error estándar en el término independiente de 6.3. De aquí estimamos que la energía libre de Gibbs a dilución infinita es de -33.685 kcal/mol.

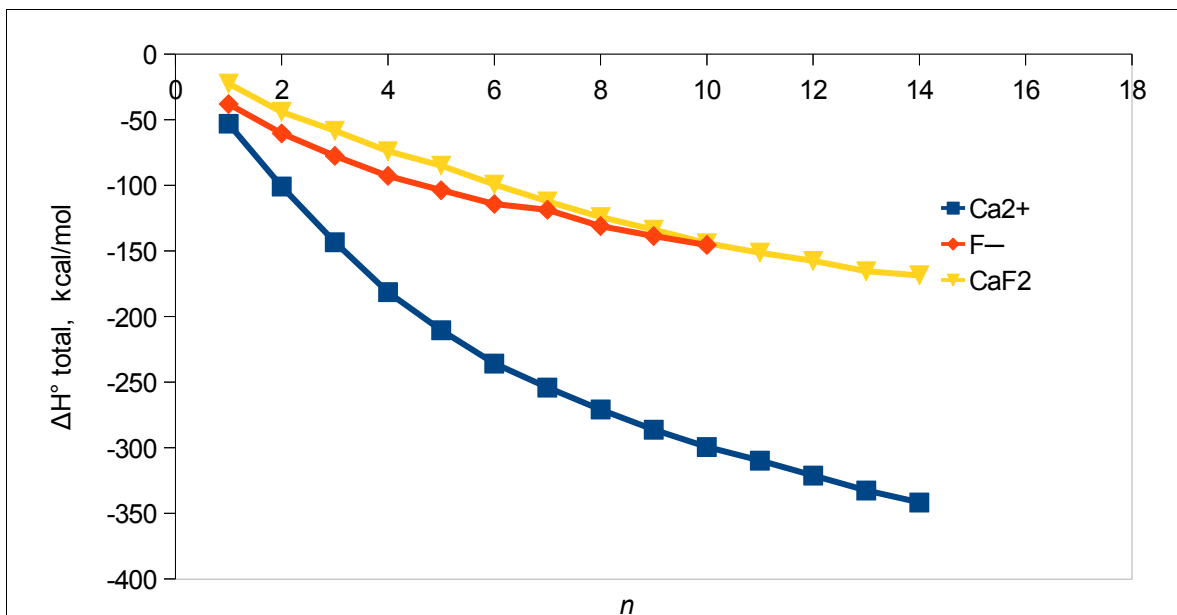


#### 4.4.2.3 Entalpía de hidratación de la sal y sus iones

La Figura 51 compara las entalpías de hidratación del fluoruro de calcio y sus iones. Los valores de entalpía total son más negativos para la hidratación del ion calcio que para la del ion fluoruro y la sal. El catión tiene mayor densidad de carga que el anión, por lo que las



moléculas de agua la compensan de manera más efectiva por atracción carga-dipolo resultando en una mayor estabilización.



**Figura 51.** Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ ,  $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-10$  y  $\text{CaF}_2 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-11$ , con el método RHF/6-31G\*.

#### 4.4.2.4 Entalpía de disociación de la sal

Para calcular los cambios de energía asociados a la disociación del fluoruro de calcio se utilizaron los valores de entalpía de la sal y sus iones, mismas que aparecen en la Tabla XXVIII.

Analizamos el proceso de disociación como lo hicieron Woon y Dunning<sup>149</sup> para haluros alcalinos. Al agregar la primera molécula de agua al fluoruro de calcio, es estabilizado por 22.54 kcal/mol, pero los productos iónicos se estabilizan por 53.13 kcal/mol si asociamos esa agua al ion calcio o 38.14 kcal/mol si lo hacemos con el ion fluoruro. Como el Ca(II)

muestra la mayor estabilización por el agua, como se puede ver en la Tabla XXIX, calculamos la energía de disociación con las ecuaciones (7) y (8) tratando de completar  $n'$  primero, y asignando las moléculas de agua remanentes (si acaso hay) a  $n''$ . Este modelo va de acuerdo con el trabajo de Zhang *et al.*<sup>7</sup>, en el que reportaron que en sistemas de pares iónicos hidratados en los cuales la estabilidad por la hidratación del catión es mayor que la del anión, este difícilmente puede romper la estructura de la capa de solvatación del catión.

**Tabla XXVIII.** Entalpía estándar ( $H^\circ$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ ,  $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-10$  y  $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-14$ , calculada con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$	$\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$	$\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$
0	-424260.21	-62341.89	-549506.50
1	-471979.60	-110046.28	-597195.29
2	-519693.66	-157734.89	-644883.16
3	-567402.42	-205418.35	-692563.74
4	-615106.69	-253099.81	-740245.59
5	-662801.96	-300776.99	-787922.83
6	-710493.59	-348453.75	-835603.61
7	-758178.16	-396124.40	-883282.61
8	-805861.13	-443802.98	-930960.81
9	-853542.75	-491476.95	-978636.62
10	-901222.18	-539149.97	-1026313.33
11	-948898.90		-1073986.71
12	-996576.50		-1121659.26
13	-1044254.06		-1169333.4
14	-1091929.48		-1217002.79

**Tabla XXIX.** Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ ,  $\text{F}^- + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-10$  y  $\text{CaF}_2 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-14$ , con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{F}^-$	$\text{CaF}_2$
1	-53.13	-38.14	-22.54
2	-100.93	-60.48	-44.15
3	-143.44	-77.69	-58.47
4	-181.45	-92.89	-74.07
5	-210.47	-103.81	-85.05
6	-235.84	-114.31	-99.57
7	-254.15	-118.71	-112.32
8	-270.87	-131.03	-124.25
9	-286.23	-138.74	-133.81
10	-299.4	-145.50	-144.26
11	-309.86		-151.38
12	-321.2		-157.68
13	-332.51		-165.56
14	-341.67		-168.69

La Tabla XXX y la Figura 52 presentan la entalpía de disociación del fluoruro de calcio con “ $n$ ” moléculas de agua. Este proceso es endotérmico, aunque la energía requerida decrece al aumentar la cantidad de moléculas de agua y tiende a 190.939 kcal/mol, como lo indica la ecuación de la curva ajustada:

$$\Delta H_t^\circ = 190.939 + \frac{2388.574}{(n+3)} - \frac{3887.859}{(n+3)^2} \quad (31)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9902 y un error estándar en el término independiente de 9.9.

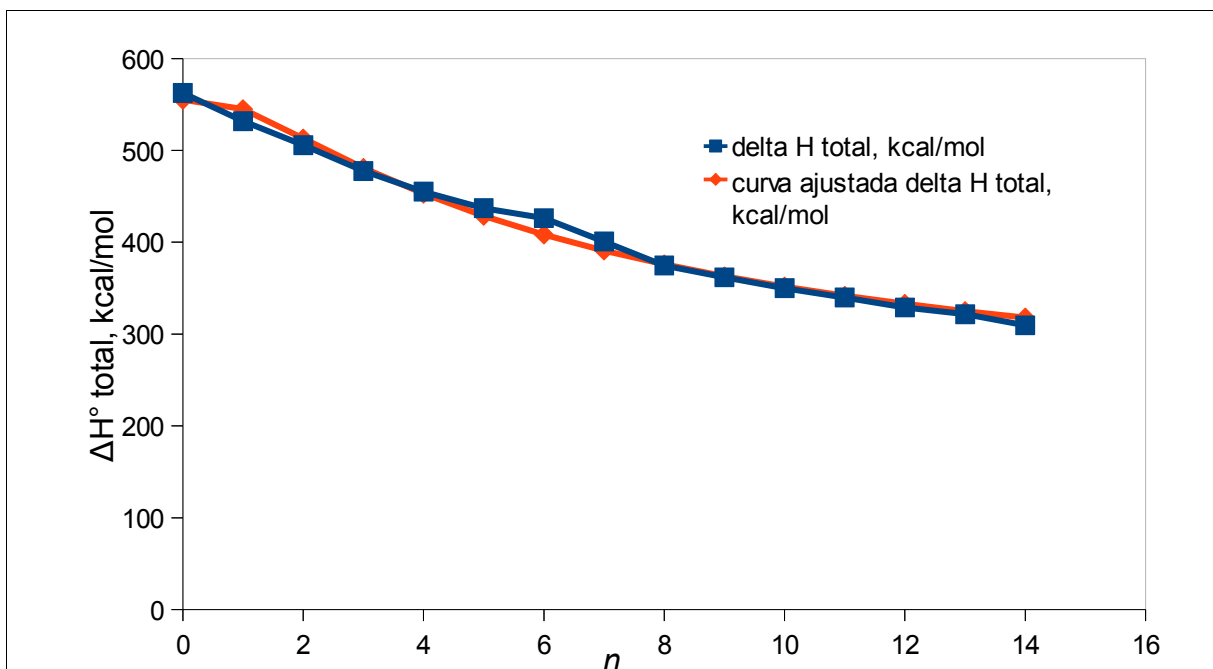
**Tabla XXX.** Entalpía estándar de disociación ( $\Delta H^\circ_D$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n + 2\text{F}(\text{H}_2\text{O})_{n'}$ ;  $n' + 2n'' = n$ ,  $n=1-14$ , calculada con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\Delta H^\circ_{298}$
0	562.51
1	531.91
2	505.73
3	477.54
4	455.12
5	437.09
6	426.24
7	400.85
8	374.65
9	361.85
10	349.96
11	339.88
12	328.97
13	321.64
14	309.57

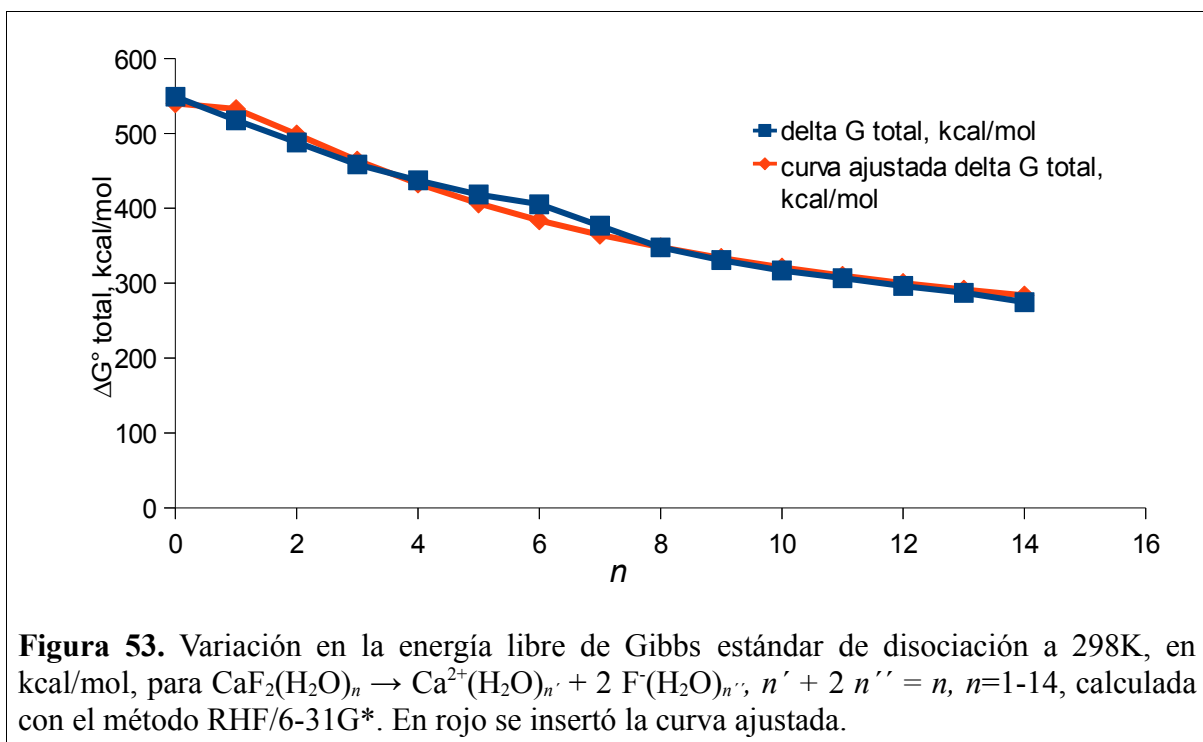
Reportamos también el cambio en la energía de Gibbs asociado a la disociación del fluoruro de calcio con  $n$  moléculas de agua en la Figura 53. La disociación no es favorecida,

ya que se obtienen valores positivos en  $\Delta G^\circ$  a 298.15 K. El valor de  $\Delta G^\circ$  decrece al aumentar  $n$  y tiende a 141.964 kcal/mol, como lo muestra la ecuación de la curva ajustada:

$$\Delta G_t^\circ = 141.964 + \frac{2668.183}{(n+3)} - \frac{4421.614}{(n+3)^2} \quad (32)$$



**Figura 52.** Entalpía estándar de disociación a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + 2 \text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ ,  $n' + 2 n'' = n$ ,  $n=1-14$ , calculada con el método RHF/6-31G\*. En rojo se insertó la curva ajustada.

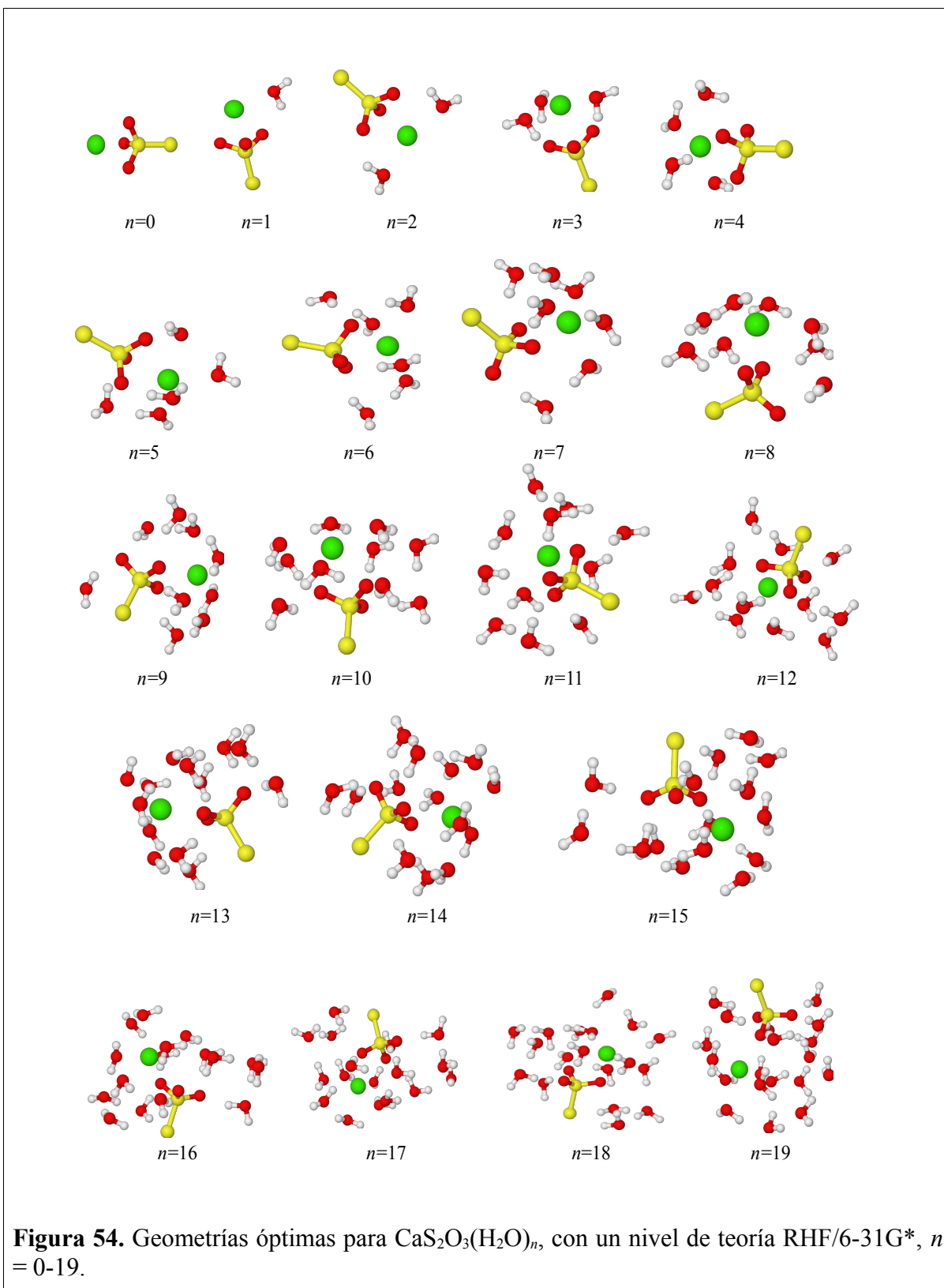


### 4.4.3 Tiosulfato de calcio

#### 4.4.3.1 Capa de solvatación

Se realizó la optimización y el análisis de frecuencias vibracionales para la molécula de  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  hasta con 19 moléculas de agua. La Figura 54 muestra las geometrías óptimas.

Al analizar el acomodo que van teniendo las moléculas de agua al agregarse una a una al tiosulfato de calcio, se aprecia que el polo negativo del agua está orientado hacia el ion calcio y el positivo hacia los oxígenos del tiosulfato; además, las moléculas de agua prefieren acercarse al calcio que al tiosulfato por la mayor densidad de carga en el catión que en el anión. De esta manera, el ion calcio queda dentro del agregado, totalmente rodeado de agua, mientras que el ion tiosulfato queda en la frontera y sin cubrirse del todo con el agua.



**Figura 54.** Geometrías óptimas para  $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , con un nivel de teoría RHF/6-31G\*,  $n = 0$ -19.



La Tabla XXXI presenta los parámetros geométricos de agregados de  $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  para valores seleccionados de  $n$ . No se encontraron en la literatura valores reportados para estos parámetros, los que aquí aparecen son resultado de este trabajo.

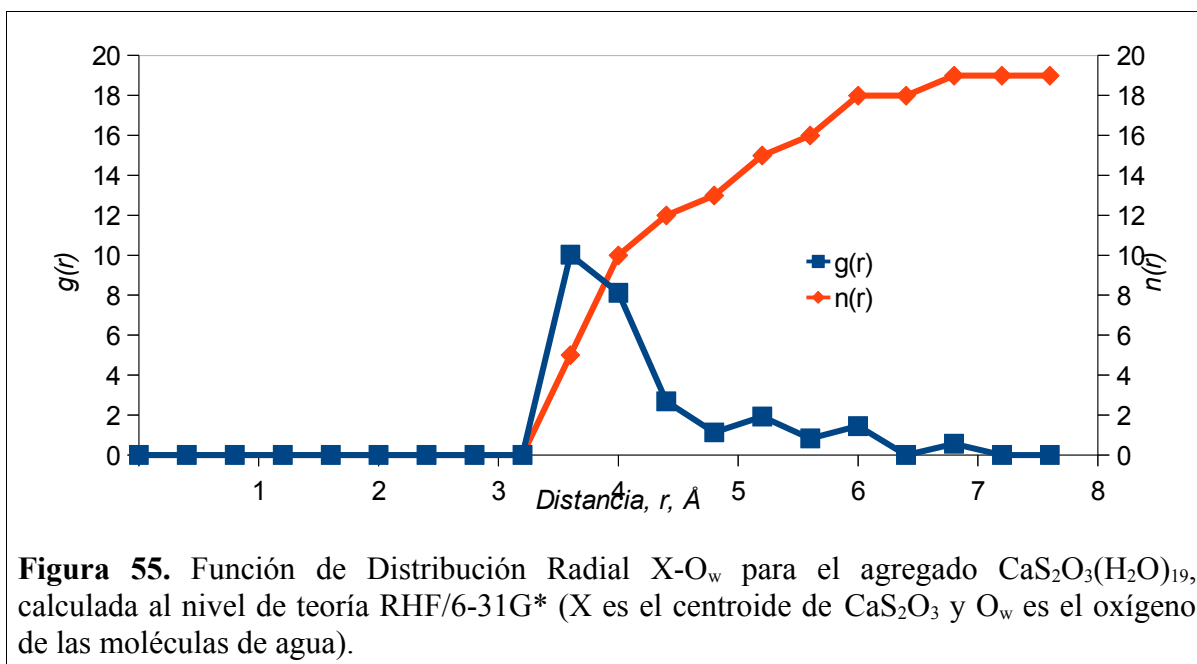
**Tabla XXXI.** Parámetros geométricos optimizados al nivel de teoría RHF/6-31G\* para  $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ .

	$n=0$	$n=1$	$n=6$	$n=10$	$n=15$	$n=19$
Longitud de enlace $\text{S}_{\text{central}}\text{-O}$ , Å	1.51	1.51	1.46	1.46	1.47	1.48
	1.51	1.51	1.51	1.50	1.49	1.48
	1.51	1.51	1.52	1.51	1.49	1.49
Distancia $\text{Ca-O}_{\text{tiosulfato}}$ , Å	2.34	2.35	2.35	2.40	2.45	2.38
	2.34	2.36	2.41	2.48	2.60	3.67
	2.34	2.43	3.63	4.01	4.08	4.49
Distancia $\text{Ca-S}_{\text{central}}$ , Å	2.56	2.61	2.98	3.07	3.14	3.60
Distancia $\text{S-S}$ , Å	1.94	1.94	1.97	1.98	1.98	1.99
Ángulo de enlace $\text{O-S-O}$ , °	102.1	102.5	101.8	103.0	104.3	107.5
	102.1	102.7	108.2	109.1	109.5	108.0
	102.1	102.8	108.7	110.3	109.8	109.9
Puentes de hidrógeno tiosulfato-agua	0	1	4	5	5	6
Puentes de hidrógeno agua-agua	0	0	2	10	17	24

Las interacciones del ion calcio y el agua con el tiosulfato aumentan la distancia S-S y los ángulos O-S-O. En ausencia de agua, el ion calcio se ubica frente al azufre central del tiosulfato y a la misma distancia de cada uno de sus oxígenos; sin embargo, la solvatación hace que el calcio se retire del anión por el efecto dieléctrico del agua sobre las cargas iónicas.

La primera capa de hidratación consta de 18 moléculas de agua, distribuidas entre 3.5 y 6.2 Å (ver Figura 55). No se encontraron reportes acerca de la hidratación del tiosulfato de calcio.

La distancia promedio del centro del  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  al oxígeno de las moléculas de agua es de 4.57 Å en el agregado con 19 moléculas de agua.



#### 4.4.3.2 Valores energéticos

Obtuvimos los valores energéticos para las estructuras óptimas de los agregados CaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n=0-19 (Tabla LVI, APÉNDICE A). Hay una relación lineal entre la energía electrónica y la cantidad de moléculas de agua; la diferencia de una especie a la siguiente es similar a la energía de una molécula de agua. El hecho de que los valores sean cada vez más negativos indica que las especies existen y que se estabilizan más al agregar más moléculas de agua.

La Tabla XXXII muestra las energías de unión secuencial de las moléculas de agua al tiosulfato de calcio. A medida que se agregan las moléculas de agua, su contribución relativa a la estabilización decrece. Las primeras interaccionan más fuertemente con el Ca(II) que con el tiosulfato debido a la mayor densidad de carga del calcio. Al aumentar la cantidad de moléculas de agua, se reduce el espacio disponible y con ello su contribución a la

estabilización del agregado; sin embargo, la décima molécula de agua inicia la segunda capa de hidratación, lo que permite una reducción de los efectos estéricos y el aumento de la contribución a la estabilización del agregado.

**Tabla XXXII.** Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema  $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-19$  a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\Delta E$
1	-30.66
2	-29.16
3	-24.99
4	-21.9
5	-15.89
6	-18.27
7	-18.5
8	-14.42
9	-6.30
10	-15.22
11	-10.30
12	-14.03
13	-12.53
14	-5.28
15	-12.62
16	-9.38
17	-10.80
18	-7.63
19	-10.33

El mayor efecto estabilizante lo tienen las primeras dos moléculas de agua porque sus oxígenos son atraídos por la carga positiva del ion calcio. Las siguientes también interaccionan con el ion calcio, pero la carga de este ya está parcialmente compensada con las primeras y eso hace que disminuya su contribución a la estabilización.

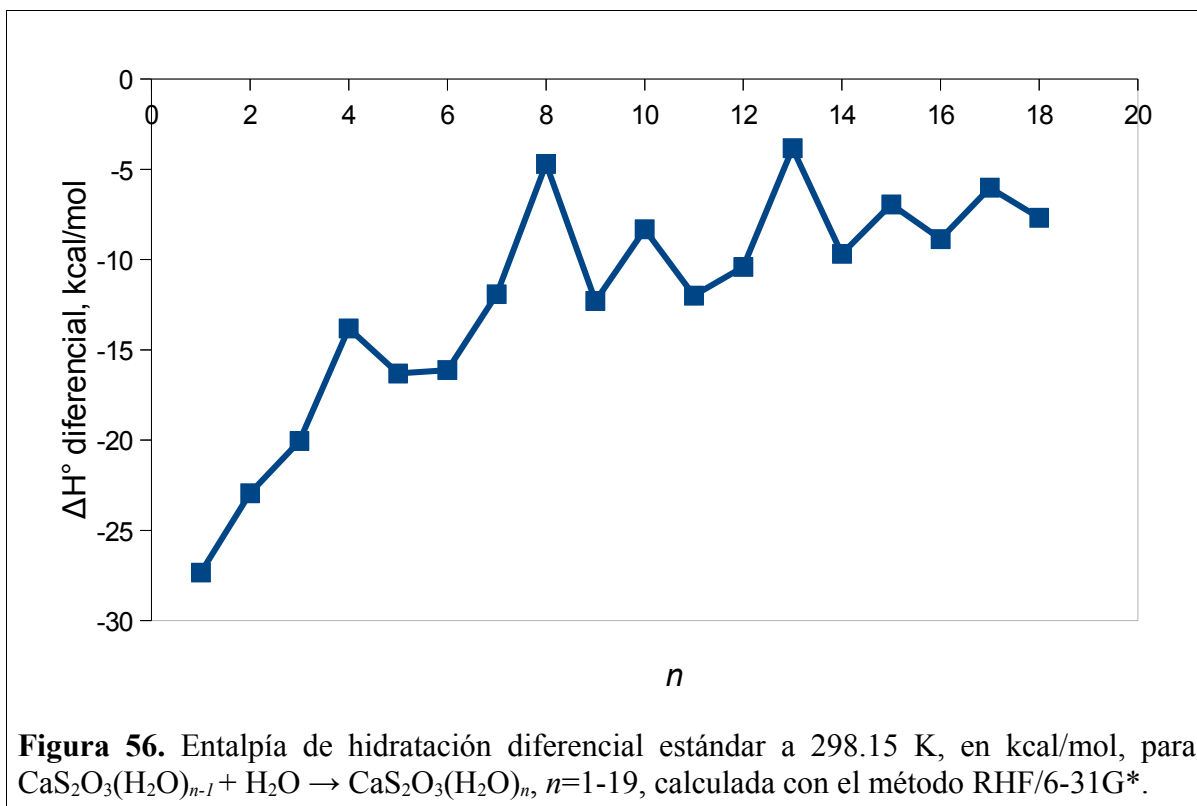
Con las primeras seis moléculas de agua, los puentes de hidrógeno tiosulfato-agua son preferibles sobre los agua-agua porque la interacción carga-dipolo es más fuerte que la dipolo-dipolo, pero cuando las cargas electrostáticas en el tiosulfato están compensadas, las moléculas de agua adicionales forman puentes de hidrógeno entre ellas aportando una estabilización neta menor. Por eso, aunque los puentes de hidrógeno agua-agua aumentan más que los tiosulfato-agua en los agregados más hidratados, su efecto en la estabilización de la especie es menos importante (ver Tablas XXXI y XXXII).

Una energía de unión secuencial cercana a 15 kcal/mol o mayor indica una fuerte interacción por solvatación<sup>146</sup>, como en estos agregados para  $n \leq 7$ . A medida que  $n$  se incrementa, la energía de estabilización tiende a decrecer, lo cual es consistente con el comportamiento general de otros agregados hidratados.

En la Figura 56 se presentan los resultados para la diferencia de entalpía asociada con la hidratación secuencial del tiosulfato de calcio.

A semejanza del proceso de hidratación para otras especies, cuando hay una cantidad pequeña de moléculas de agua es fácil ver la diferencia en la estabilización para la adición de una más, pero para  $n=5$  o mayor, la contribución debida a la formación de puentes de hidrógeno tiosulfato-agua y agua-agua se neutraliza con los efectos estéricos y repulsiones agua-agua y esto provoca una oscilación en los valores de la entalpía diferencial; sin embargo,

se aprecia una tendencia a aumentar.

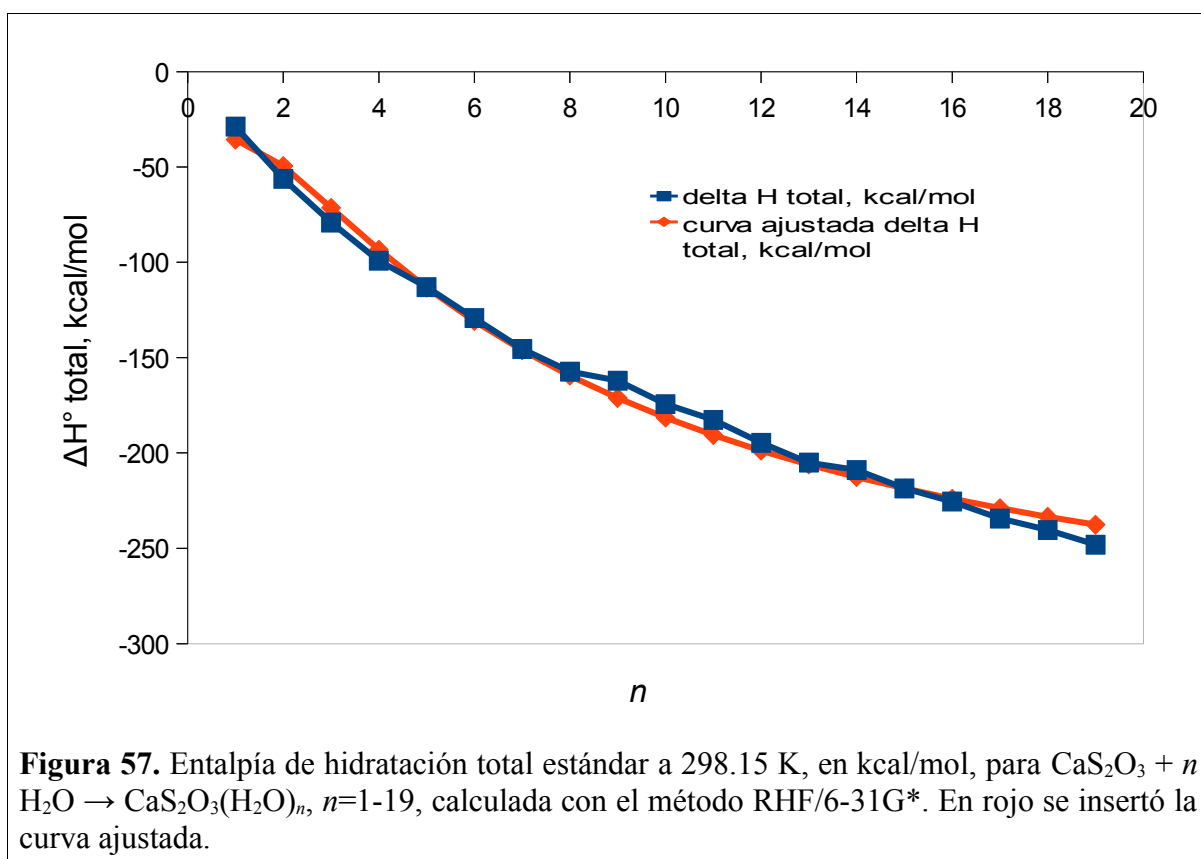


Se obtienen valores más negativos en la entalpía diferencial para la hidratación del ion calcio que para la del tiosulfato y del tiosulfato de calcio debido a que la carga está más localizada en el calcio y esto permite una interacción electrostática más fuerte con las moléculas de agua (comparar las Tablas VII, XVI y la Figura 56).

La Figura 57 muestra la entalpía total estándar para el proceso de hidratación del tiosulfato de calcio. En general, el comportamiento de esta propiedad termodinámica calculada con RHF/6-31G\* es muy regular, resultando más negativa a mayor cantidad de moléculas de agua, lo que indica una mayor estabilización del agregado. La ecuación de la curva ajustada es:

$$\Delta H_t^\circ = -334.792 + \frac{2347.070}{(n+3)} - \frac{4602.415}{(n+3)^2} \quad (33)$$

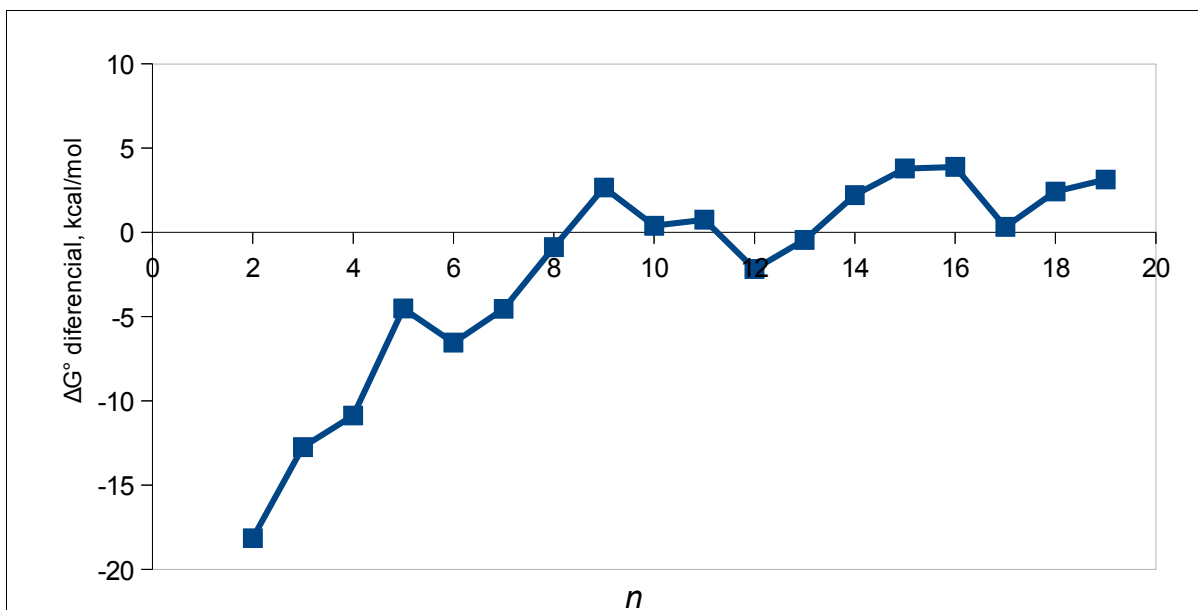
con un coeficiente de correlación de 0.9919 y un error estándar en el término independiente de 6.6. De aquí estimamos que la entalpía de hidratación a dilución infinita es de  $-334.792$  kcal/mol.



Igual que ocurrió con la entalpía diferencial, la entalpía total para la hidratación del tiosulfato de calcio es menos negativa que para la hidratación del calcio porque en este la localización de su carga permite una interacción más fuerte con las moléculas de agua.

Calculamos también la variación en la función de Gibbs diferencial y total para el

proceso de hidratación del tiosulfato de calcio; los resultados se presentan en las Figuras 58 y 59.



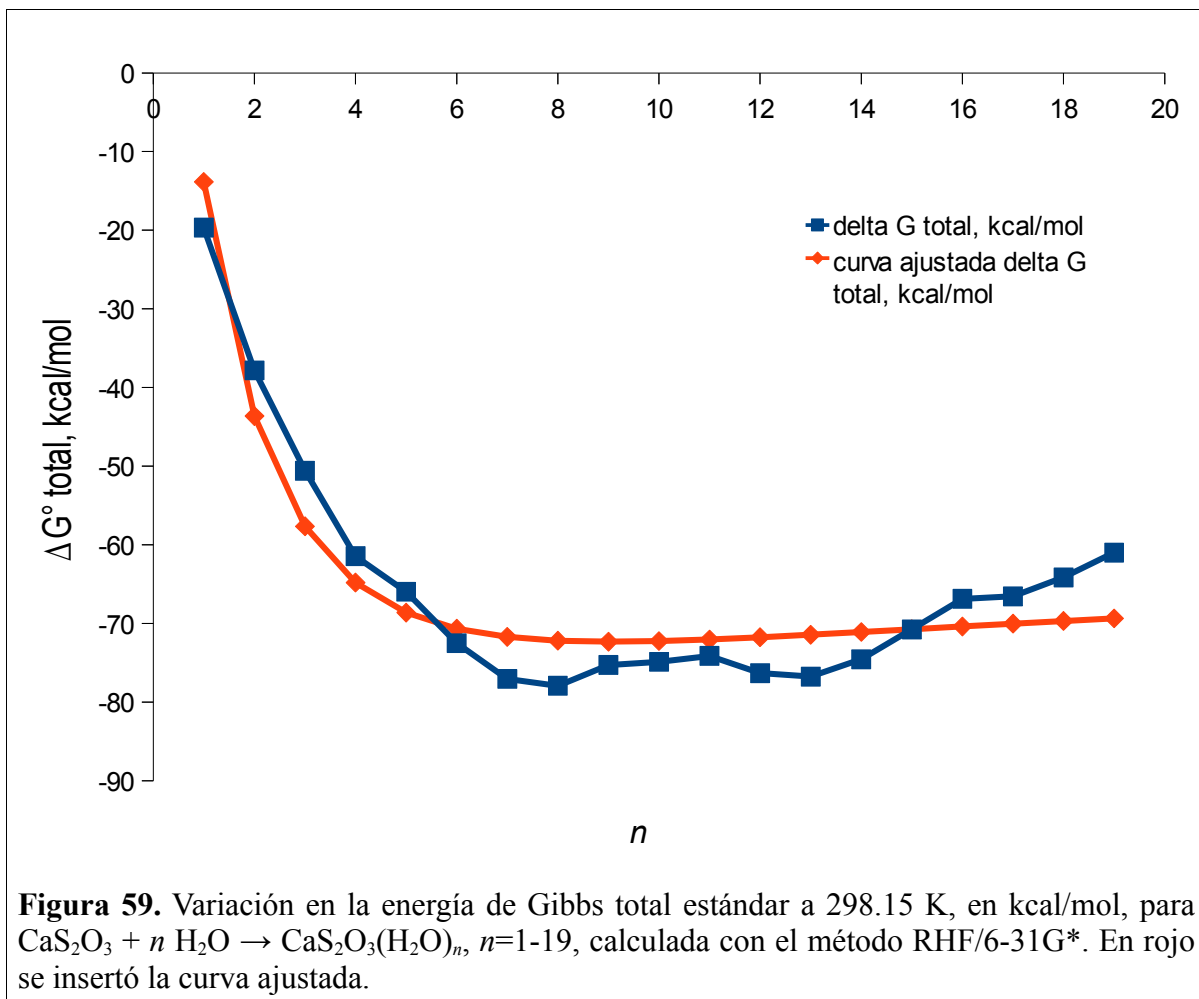
**Figura 58.** Variación en la energía de Gibbs diferencial estándar a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-19$ , calculada con el método RHF/6-31G\*.

El comportamiento de  $\Delta G_t^\circ$  es más regular que el  $\Delta G_d^\circ$  ya que el impacto de la incertidumbre en los términos entrópicos se promedia al considerar varias moléculas de agua en cada cálculo. En la conciencia de que los métodos computacionales presentan limitaciones en este aspecto, estimamos que la hidratación del tiosulfato de calcio es un proceso espontáneo y que la variación de energía libre de Gibbs asociada a este proceso queda representada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G_t^\circ = -57.854 - \frac{348.125}{(n+3)} + \frac{2096.483}{(n+3)^2} \quad (34)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9002 y un error estándar en el término independiente de

5.4. Estimamos que la energía libre de Gibbs a dilución infinita es de  $-57.854$  kcal/mol.

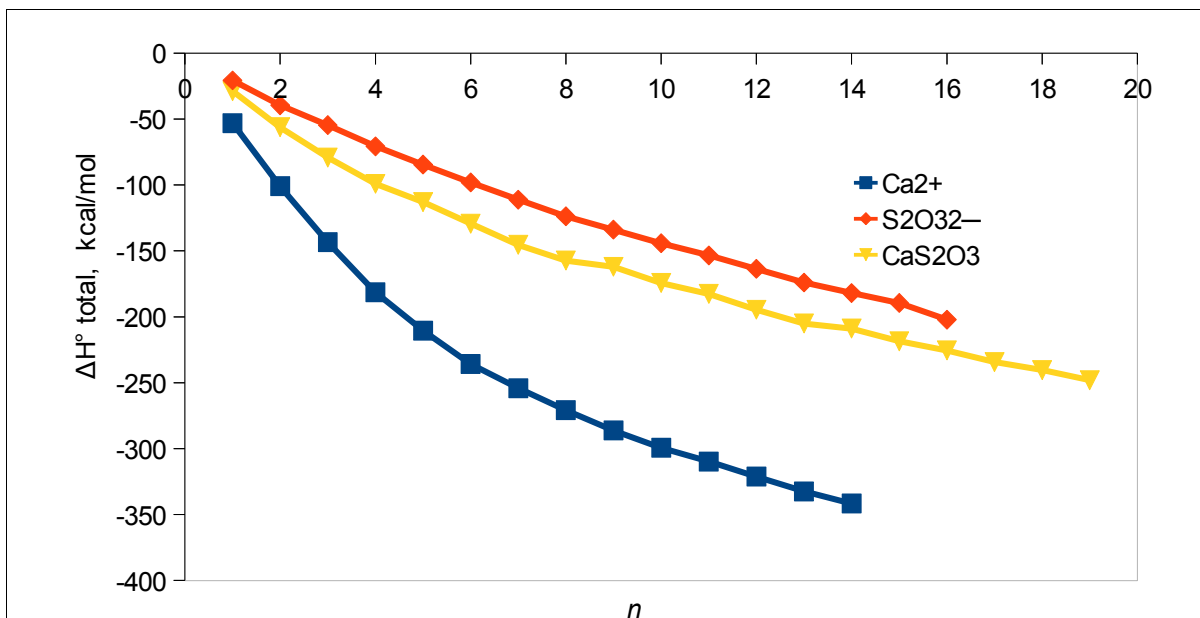


#### 4.4.3.3 Entalpía de hidratación de la sal y sus iones

La Figura 60 muestra la comparación de las entalpías de hidratación del tiosulfato de calcio y sus iones. Los valores de entalpía total son más negativos para la hidratación del ion calcio que para la del ion tiosulfato y la sal. La carga del catión está más localizada que en el caso del anión, por lo que las moléculas de agua la compensan de manera más efectiva por



atracción carga-dipolo resultando en una mayor estabilización.



**Figura 60.** Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_i$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-16$  y  $\text{CaS}_2\text{O}_3 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-19$ , con el método RHF/6-31G\*.

#### 4.4.3.4 Entalpía de disociación de la sal

Para calcular los cambios de energía asociados a la disociación del tiosulfato de calcio se utilizaron los valores de entalpía de la sal y sus iones, mismos que aparecen en la Tabla XXXIII.

Analizamos el proceso de disociación como lo hicieron Woon y Dunning<sup>149</sup> para haluros alcalinos. Cuando se agrega la primera molécula de agua al tiosulfato de calcio, es estabilizado por 28.86 kcal/mol; sin embargo, los productos iónicos se estabilizan por 53.13 kcal/mol si asociamos esa agua al ion calcio o 20.65 kcal/mol si lo hacemos con el ion tiosulfato. Como el Ca(II) muestra la mayor estabilización por el agua, como se puede ver en

la Tabla XXXIV, calculamos la entalpía y energía libre de disociación con las ecuaciones (7) y (8) tratando de completar  $n'$  primero, y asignando las moléculas de agua remanentes (si acaso hay) a  $n''$ . Este modelo va de acuerdo con el trabajo de Zhang *et al.*<sup>7</sup>, en el que reportaron que en sistemas de pares iónicos hidratados en los cuales la estabilidad obtenida por la hidratación del catión es mayor que la del anión, este difícilmente puede romper la estructura de la capa de solvatación del catión.

La Tabla XXXV y la Figura 61 presentan la entalpía de disociación del tiosulfato de calcio con “ $n$ ” moléculas de agua. Este proceso es endotérmico, aunque la energía requerida decrece al aumentar la cantidad de moléculas de agua y tiende a 261.923 kcal/mol, como lo indica la ecuación de la curva ajustada:

$$\Delta H_i^\circ = 261.923 + \frac{1067.606}{(n+3)} - \frac{1344.411}{(n+3)^2} \quad (35)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9986 y un error estándar en el término independiente de 1.5.

**Tabla XXXIII.** Entalpía estándar ( $H^\circ$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-16$  y  $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-19$ , calculada con el método RHF/6-31G\*.

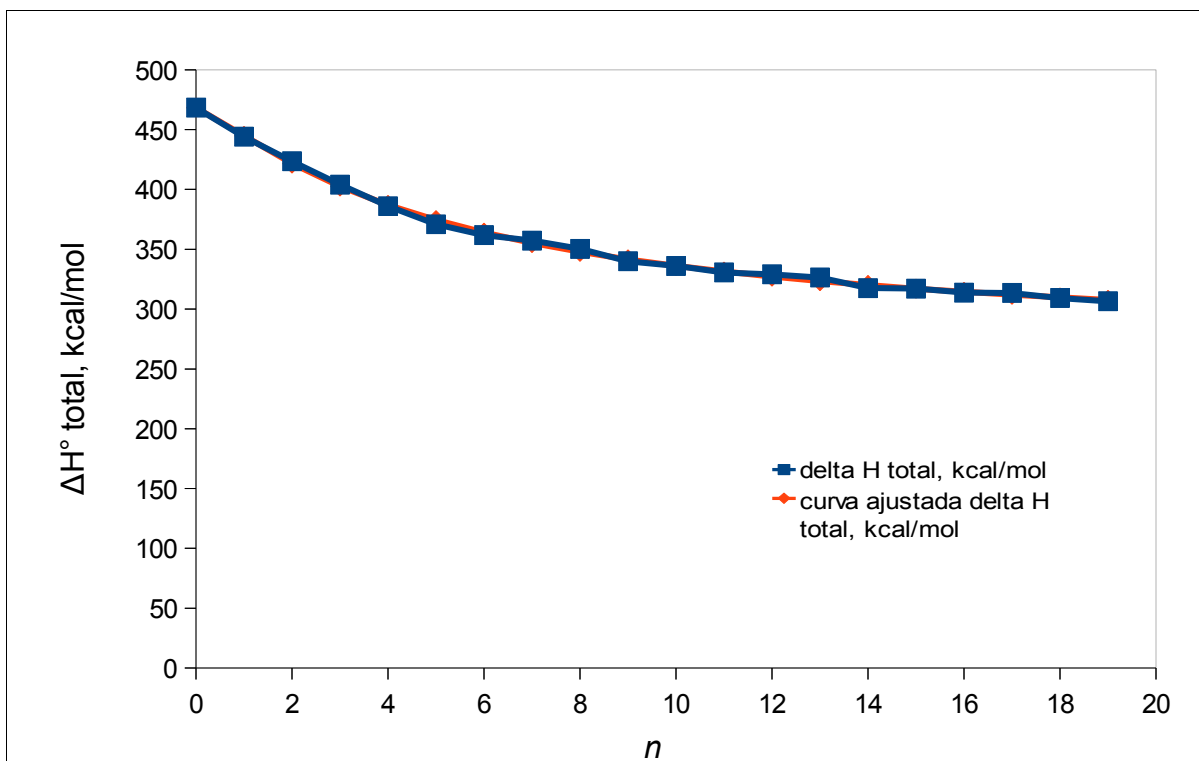
$n$	$\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$	$\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$
0	-424260.21	-639699.84	-1064428.38
1	-471979.60	-687386.75	-1112123.49
2	-519693.66	-735071.89	-1159817.09
3	-567402.42	-782753.23	-1207506.29
4	-615106.69	-830435.6	-1255192.6
5	-662801.96	-878115.7	-1302872.67
6	-710493.59	-925795.51	-1350555.23
7	-758178.16	-973474.77	-1398237.61
8	-805861.13	-1021153.72	-1445915.79
9	-853542.75	-1068830.09	-1493586.74
10	-901222.18	-1116506.63	-1541265.30
11	-948898.90	-1164182.06	-1588939.87
12	-996576.50	-1211858.63	-1636618.12
13	-1044254.06	-1259535.2	-1684294.79
14	-1091929.48	-1307209.4	-1731964.88
15		-1354883.22	-1779640.82
16		-1402562.18	-1827314.02
17			-1874989.14
18			-1922661.42
19			-1970335.36

**Tabla XXXIV.** Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-16$  y  $\text{CaS}_2\text{O}_3 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-19$ , con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{CaS}_2\text{O}_3$
1	-53.13	-20.65	-28.86
2	-100.93	-39.53	-56.20
3	-143.44	-54.62	-79.15
4	-181.45	-70.74	-99.20
5	-210.47	-84.57	-113.01
6	-235.84	-98.13	-129.31
7	-254.15	-111.13	-145.43
8	-270.87	-123.82	-157.35
9	-286.23	-133.93	-162.05
10	-299.4	-144.21	-174.34
11	-309.86	-153.39	-182.66
12	-321.2	-163.70	-194.66
13	-332.51	-174.01	-205.07
14	-341.67	-181.96	-208.90
15		-189.52	-218.58
16		-202.22	-225.53
17			-234.39
18			-240.41
19			-248.09

**Tabla XXXV.** Entalpía estándar de disociación ( $\Delta H^\circ_D$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ ,  $n' + n'' = n$ ,  $n=1-19$ , calculada con el método RHF/6-31G\*.

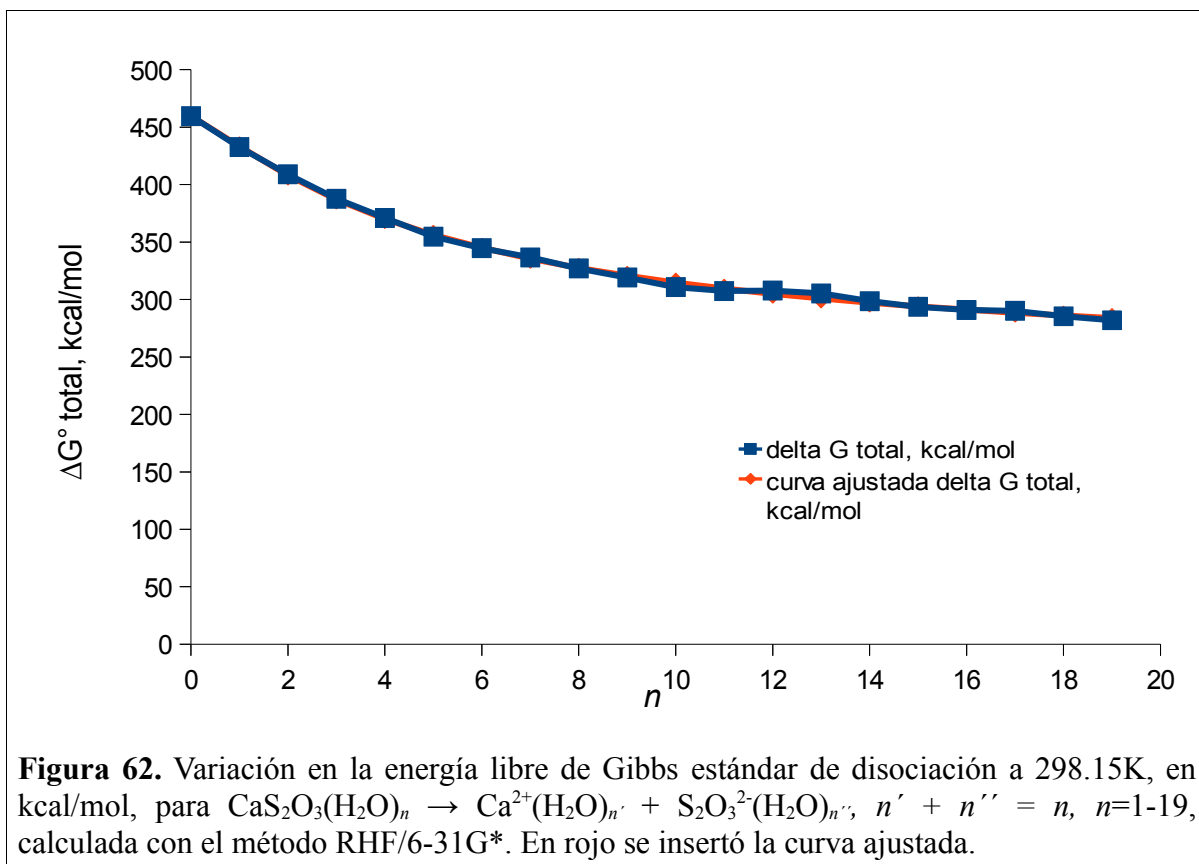
$n$	$\Delta H^\circ_{298}$
0	468.33
1	444.06
2	423.60
3	404.04
4	386.07
5	370.87
6	361.80
7	357.27
8	350.31
9	339.92
10	336.10
11	330.58
12	329.02
13	326.43
14	317.57
15	317.14
16	313.81
17	313.49
18	309.20
19	306.57



**Figura 61.** Entalpía estándar de disociación a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n'}$ ,  $n' + n'' = n$ ,  $n=1-19$ , calculada con el método RHF/6-31G\*. En rojo se insertó la curva ajustada.

Reportamos también el cambio en la energía de Gibbs asociado a la disociación del tiosulfato de calcio con  $n$  moléculas de agua en la Figura 62. La disociación no es favorecida, ya que se obtienen valores positivos en  $\Delta G^\circ$  a 298.15 K. Esto coincide con la constante de formación de la sal en su forma molecular a partir de sus iones, que es de  $8.13 \times 10^1$  a  $25^\circ\text{C}^{151}$ , lo cual indica que es más factible la formación del tiosulfato de calcio que su forma disociada. El valor de  $\Delta G^\circ$  decrece al aumentar  $n$  y tiende a 234.260 kcal/mol, como lo muestra la ecuación de la curva ajustada:

$$\Delta G_t^\circ = 234.260 + \frac{1156.273}{(n+3)} - \frac{1440.801}{(n+3)^2} \quad (36)$$



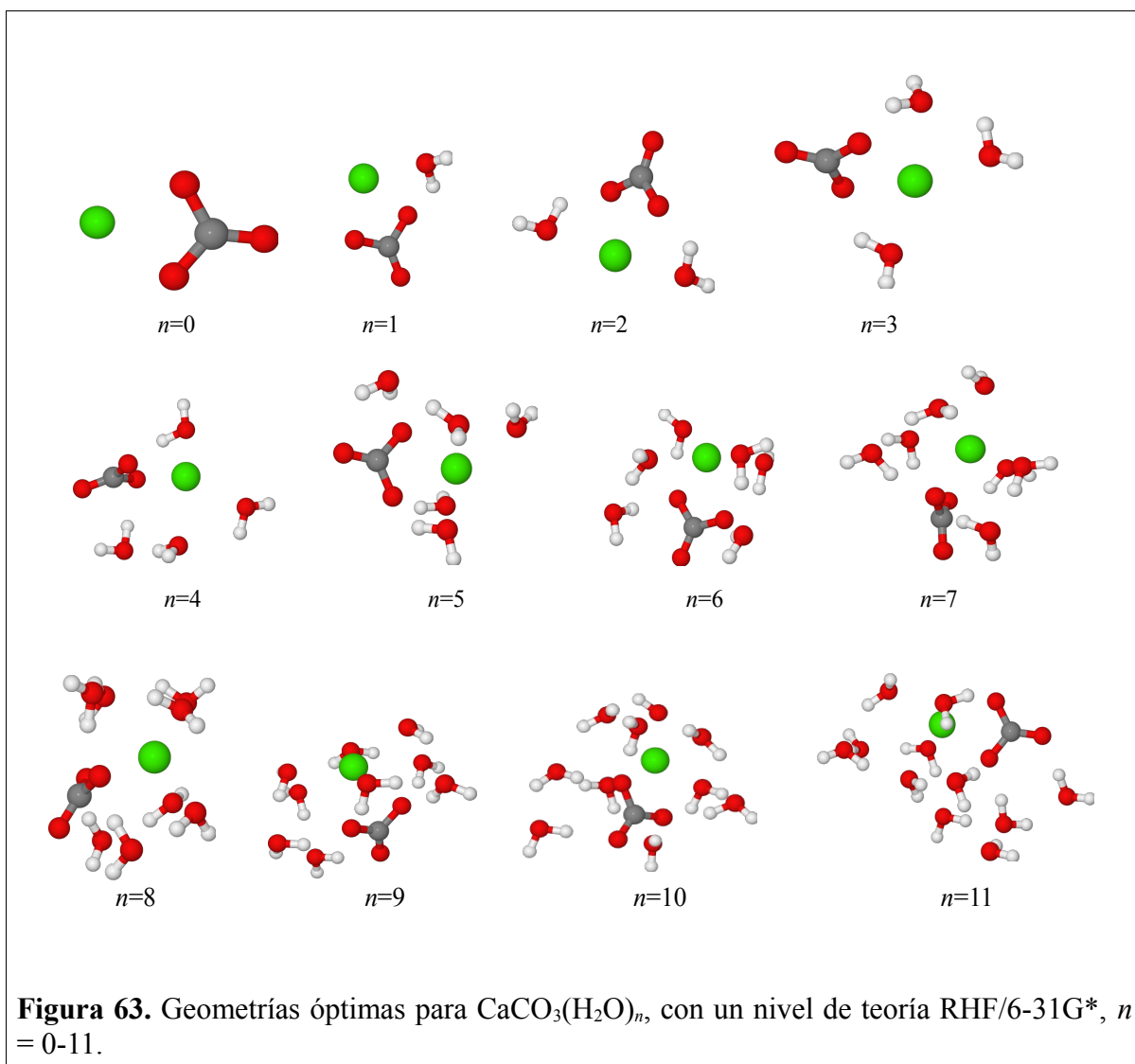
#### 4.4.4 Carbonato de calcio

##### 4.4.4.1 Capa de solvatación

Se realizó la optimización y el análisis de frecuencias vibracionales para la molécula de  $\text{CaCO}_3$  hasta con 11 moléculas de agua. La Figura 63 muestra las geometrías óptimas.

Al analizar el acomodo que van teniendo las moléculas de agua al agregarse una a una al carbonato de calcio, se aprecia que el polo negativo del agua está orientado hacia el ion calcio y el positivo hacia los oxígenos del carbonato; además, las moléculas de agua prefieren acercarse al calcio que al carbonato por la mayor densidad de carga en el catión que en el

anión. De esta manera, el ion calcio queda dentro del agregado, totalmente rodeado de agua, mientras que el ion carbonato queda en la frontera y sin cubrirse del todo con el agua.



La Tabla XXXVI presenta los parámetros geométricos de agregados de  $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  para valores seleccionados de  $n$ . No se encontraron en la literatura valores reportados para estos parámetros, los que aquí aparecen son resultado de este trabajo.

<b>Tabla XXXVI.</b> Parámetros geométricos optimizados al nivel de teoría RHF/6-31G* para $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ .						
	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=6$	$n=10$
Longitud de enlace C-O, Å	1.20	1.20	1.20	1.20	1.21	1.22
	1.33	1.32	1.33	1.32	1.31	1.30
	1.33	1.34	1.33	1.33	1.31	1.30
Distancia Ca-O <sub>carbonato</sub> , Å	2.15	2.17	2.23	2.25	2.33	2.41
	2.15	2.20	2.23	2.26	2.35	2.44
	3.78	3.82	3.88	3.91	3.88	4.04
Distancia Ca-C, Å	2.57	2.62	2.68	2.70	2.74	2.85
Ángulo de enlace O-C-O, °	112.	112.7	112.5	112.7	113.1	113.6
	8	123.0	123.7	123.4	123.1	123.0
	123.	124.3	123.7	123.9	123.6	123.3
	6					
	123.					
	6					
Puentes de hidrógeno carbonato-agua		1	2	2	4	5
Puentes de hidrógeno agua-agua			0	1	2	10

Las distancias de enlace C-O y los ángulos de enlace O-C-O en el carbonato de calcio son menos simétricos que en el ion carbonato. El enlace C-O más alejado del calcio tiene menor longitud que los otros dos. Las interacciones combinadas del ion calcio y las moléculas de agua con el carbonato hacen que esta distancia de enlace aumente y las otras dos disminuyan.

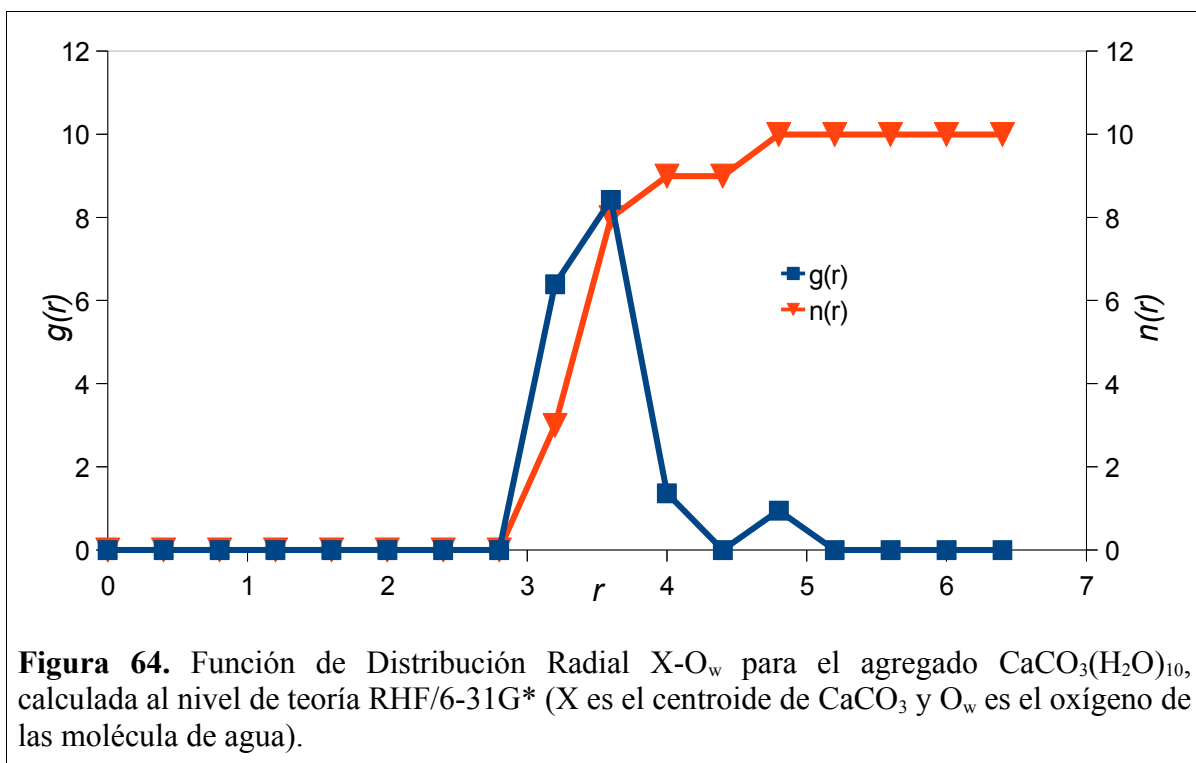
Todas las estructuras optimizadas tienen al ion calcio localizado frente al carbonato. El ion calcio ocupa una cavidad delimitada por los átomos O-C-O del carbonato, favoreciendo la planaridad en la estructura por su atracción electrostática hacia los átomos de oxígeno, como lo muestra la Figura 63. A medida que aumenta la cantidad de moléculas de agua, el calcio y el carbonato se alejan por el efecto dieléctrico del agua sobre las cargas iónicas.

Las moléculas de agua cercanas al ion calcio orientan sus oxígenos hacia él mientras



que las cercanas al carbonato orientan sus hidrógenos hacia los oxígenos del mismo, de tal modo que en el agregado de  $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  se forman menos puentes de hidrógeno carbonato-agua que en el de  $\text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$  debido a que el  $\text{Ca}(\text{II})$  rompe el patrón donador-aceptor del oxalato solvatado. Estudiamos agregados hasta con  $n=11$  y encontramos que el número de coordinación promedio de los átomos de oxígeno del carbonato para el carbonato de calcio es 1.7 mientras que el número de coordinación promedio de los átomos de oxígeno del carbonato para el ion carbonato es 3.

La primera capa de hidratación consta de 9 moléculas de agua, todas entre 3.00 y 3.80 Å (ver Figura 64). No se encontraron reportes acerca de la hidratación del carbonato de calcio.



La distancia promedio del centro del  $\text{CaCO}_3$  al oxígeno de las moléculas de agua es de 3.60 Å en el agregado con 10 moléculas de agua.

#### 4.4.4.2 Valores energéticos

Obtuvimos los valores energéticos para las estructuras óptimas de los agregados  $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-10$  (Tabla LVI, APÉNDICE A). Hay una relación lineal entre la energía electrónica y la cantidad de moléculas de agua; la diferencia de una especie a la siguiente es similar a la energía de una molécula de agua. El hecho de que los valores sean cada vez más negativos indica que las especies existen y que se estabilizan más al agregar más moléculas de agua.

**Tabla XXXVII.** Energías de unión ( $\Delta E$ ) de las moléculas de agua al sistema  $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-10$  a 298.15 K, en kcal/mol, calculadas con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\Delta E$
1	-30.92
2	-29.71
3	-22.35
4	-16.47
5	-23.90
6	-19.02
7	-16.35
8	-15.46
9	-12.31
10	-17.23

La Tabla XXXVII presenta las energías de unión secuencial de las moléculas de agua al carbonato de calcio. A medida que se agregan las moléculas de agua, su contribución relativa a la estabilización decrece. Las primeras moléculas de agua interaccionan más fuertemente con el Ca(II) que con el carbonato debido a la mayor densidad de carga sobre el calcio. Al aumentar la cantidad de moléculas de agua, se reduce el espacio disponible para su acomodo y con ello su contribución a la estabilización del agregado; sin embargo, la décima molécula de agua inicia la segunda capa de hidratación, lo que permite una reducción de los efectos estéricos y el aumento de la contribución a la estabilización del agregado.

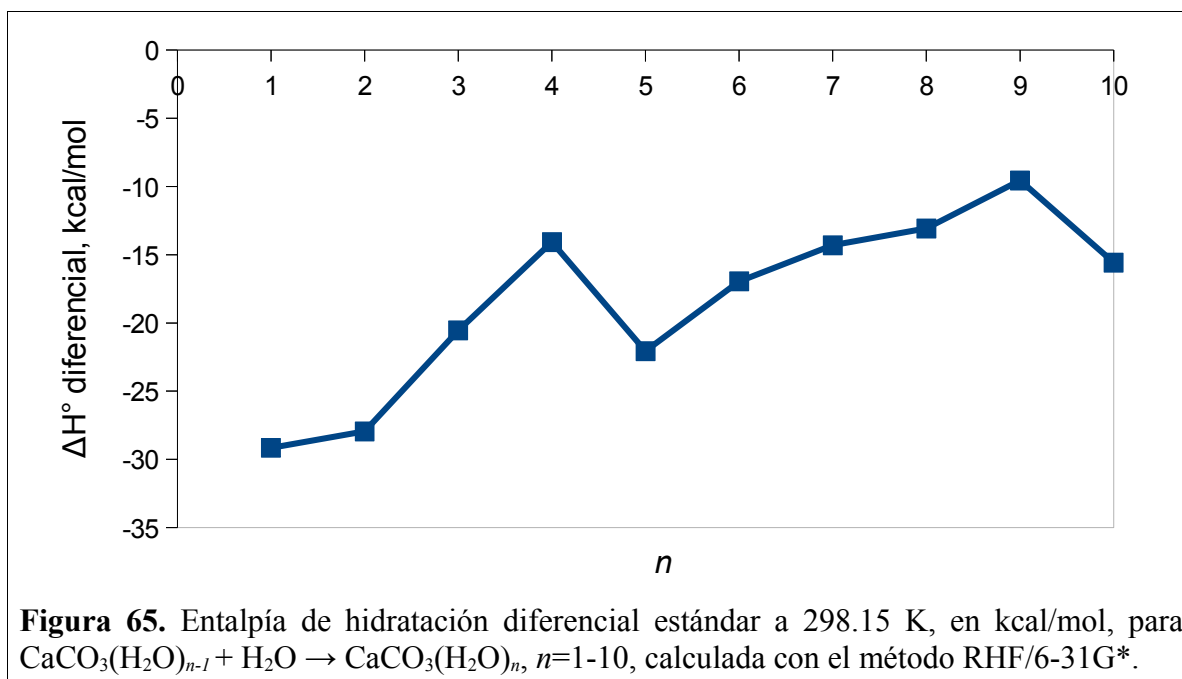
El mayor efecto estabilizante lo tienen las primeras dos moléculas de agua porque sus oxígenos son atraídos por la carga positiva del ion calcio. Las siguientes también interaccionan con el ion calcio, pero la carga de este ya está parcialmente compensada con las primeras y eso hace que disminuya su contribución a la estabilización.

Los puentes de hidrógeno carbonato-agua son preferibles sobre los agua-agua porque la interacción carga-dipolo es más fuerte que la dipolo-dipolo, pero cuando las cargas electrostáticas en el carbonato están compensadas, las moléculas de agua adicionales forman puentes de hidrógeno entre ellas aportando una estabilización neta menor. Por eso, aunque los puentes de hidrógeno agua-agua aumentan más que los carbonato-agua en los agregados más hidratados, su efecto en la estabilización de la especie es menos importante (ver Tablas XXXVI y XXXVII).

Una energía de unión secuencial cercana a 15 kcal/mol o mayor indica una fuerte interacción por solvatación<sup>146</sup>, como en estos agregados para  $n \leq 8$ . A medida que  $n$  se

incrementa, la energía de estabilización decrece, lo cual es consistente con el comportamiento general de otros agregados hidratados.

En la Figura 65 se presentan los resultados para la diferencia de entalpía asociada con la hidratación secuencial del carbonato de calcio.



A semejanza del proceso de hidratación para el ion carbonato, cuando hay una cantidad pequeña de moléculas de agua es fácil ver la diferencia en la estabilización para la adición de una más, pero para  $n=5$  o mayor, la contribución debida a la formación de puentes de hidrógeno carbonato-agua y agua-agua se neutraliza con los efectos estéricos y repulsiones agua-agua y esto provoca una oscilación en los valores de la entalpía diferencial; sin embargo, se aprecia una tendencia a aumentar.

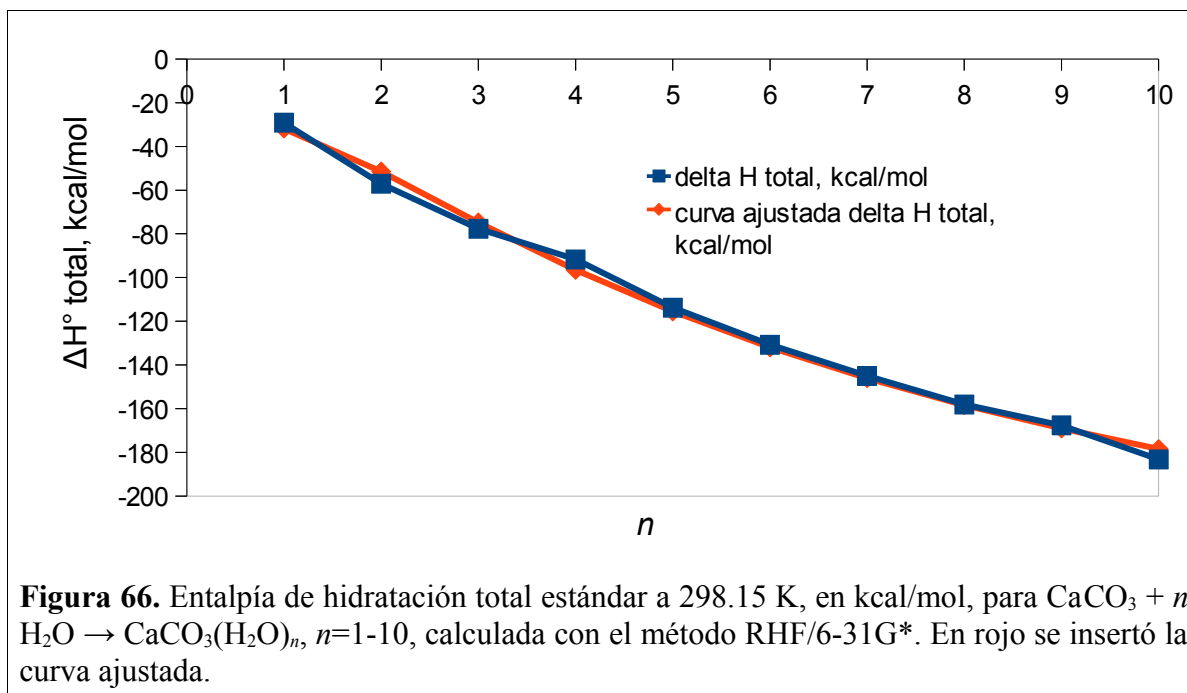
Se obtienen valores más negativos en la entalpía diferencial para la hidratación del ion calcio que para la del carbonato y del carbonato de calcio debido a que la carga está más

localizada en el calcio y esto permite una interacción electrostática más fuerte con las moléculas de agua (comparar las Tablas VII, XIX y la Figura 65).

La Figura 66 muestra la entalpía total estándar para el proceso de hidratación del carbonato de calcio. En general, el comportamiento de esta propiedad termodinámica calculada con RHF/6-31G\* es muy regular, resultando más negativa a mayor cantidad de moléculas de agua, lo que indica una mayor estabilización del agregado. La ecuación de la curva ajustada es:

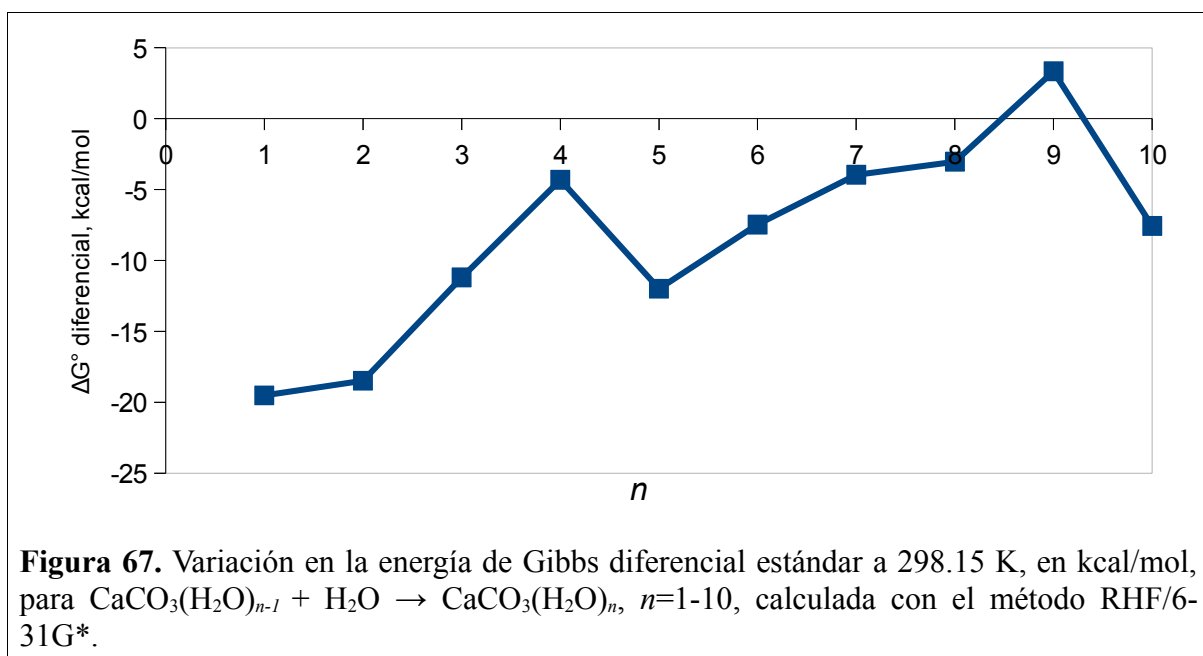
$$\Delta H_t^\circ = -314.708 + \frac{2055.450}{(n+3)} - \frac{3696.373}{(n+3)^2} \quad (37)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9956 y un error estándar en el término independiente de 10.3. De aquí estimamos que la entalpía de hidratación a dilución infinita es de  $-314.708$  kcal/mol.



Igual que ocurrió con la entalpía diferencial, la entalpía total para la hidratación del carbonato de calcio es menos negativa que para la hidratación del calcio porque en este la localización de su carga permite una interacción más fuerte con las moléculas de agua.

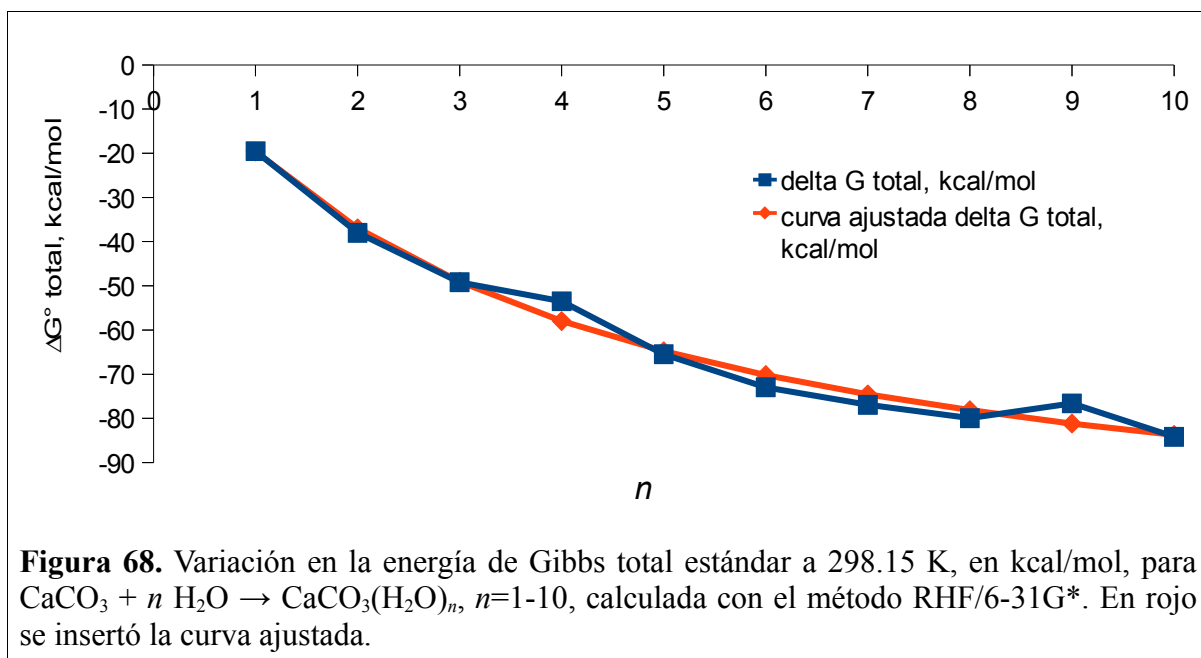
Calculamos también la variación en la función de Gibbs diferencial y total para el proceso de hidratación del carbonato de calcio; los resultados se presentan en las Figuras 67 y 68.



El comportamiento de  $\Delta G^\circ_t$  es más regular que el  $\Delta G^\circ_d$  ya que el impacto de la incertidumbre en los términos entrópicos se promedia al considerar varias moléculas de agua en cada cálculo. En la conciencia de que los métodos computacionales presentan limitaciones en este aspecto, estimamos que la hidratación del carbonato de calcio es un proceso espontáneo y que la variación de energía libre de Gibbs asociada a este proceso queda representada por la siguiente ecuación:

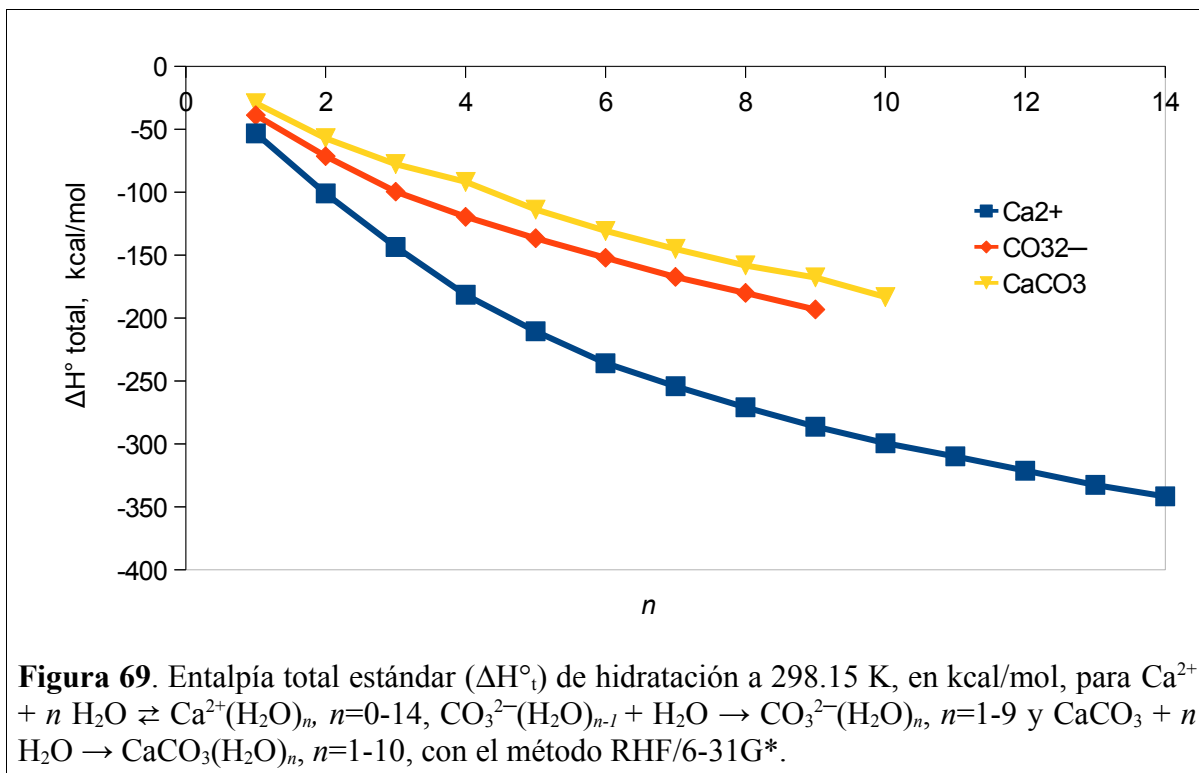
$$\Delta G_t^\circ = -115.945 - \frac{432.973}{(n+3)} - \frac{190.570}{(n+3)^2} \quad (38)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9852 y un error estándar en el término independiente de 7.9. De aquí estimamos que la energía libre de Gibbs a dilución infinita es de  $-115.945$  kcal/mol.



#### 4.4.4.3 Entalpía de hidratación de la sal y sus iones

La Figura 69 muestra la comparación de las entalpías de hidratación del carbonato de calcio y las de sus iones. Los valores de entalpía total son más negativos para la hidratación del ion calcio que para la del ion carbonato y la de la sal. La carga del catión está más localizada que en el caso del anión, por lo que las moléculas de agua la compensan de manera más efectiva por atracción carga-dipolo dando como resultado una mayor estabilización en el caso del ion calcio.



#### 4.4.4.4 Entalpía de disociación de la sal

Para calcular los cambios de energía asociados a la disociación del carbonato de calcio se utilizaron los valores de entalpía de la sal y sus iones, mismas que aparecen en la Tabla XXXVIII.

Analizamos el proceso de disociación como lo hicieron Woon y Dunning<sup>149</sup> para haluros alcalinos. Al agregar la primera molécula de agua al carbonato de calcio, es estabilizado por 29.16 kcal/mol, pero los productos iónicos se estabilizan por 53.13 kcal/mol si asociamos esa agua al ion calcio o 38.69 kcal/mol si lo hacemos con el ion carbonato. Como el Ca(II) muestra la mayor estabilización por el agua, como se puede ver en la Tabla XXXIX,



calculamos la entalpía y energía libre de disociación con las ecuaciones (7 y 8) tratando de completar  $n'$  primero, y asignando las moléculas de agua remanentes (si acaso hay) a  $n''$ . Este modelo va de acuerdo con el trabajo de Zhang *et al.*<sup>7</sup>, en el que reportaron que en sistemas de pares iónicos hidratados en los cuales la estabilidad por la hidratación del catión es mayor que la del anión, este difícilmente puede romper la estructura de la capa de solvatación del catión.

**Tabla XXXVIII.** Entalpía estándar ( $H^\circ$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ ,  $\text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-9$  y  $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$	$\text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$	$\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$
0	-424260.21	-164542.64	-589340.40
1	-471979.60	-212247.6	-637035.81
2	-519693.66	-259946.48	-684730.02
3	-567402.42	-307640.92	-732416.83
4	-615106.69	-355327.18	-780097.16
5	-662801.96	-403010.49	-827785.48
6	-710493.59	-450692.27	-875468.69
7	-758178.16	-498373.72	-923149.25
8	-805861.13	-546052.62	-970828.58
9	-853542.75	-593732.11	-1018504.38
10	-901222.18		-1066186.21
11	-948898.90		
12	-996576.50		
13	-1044254.06		
14	-1091929.48		

**Tabla XXXIX.** Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{Ca}^{2+} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ ,  $\text{CO}_3^{2-} + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-9$  y  $\text{CaCO}_3 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-10$ , con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{CaCO}_3$
1	-53.13	-38.69	-29.16
2	-100.93	-71.32	-57.10
3	-143.44	-99.5	-77.65
4	-181.45	-119.51	-91.73
5	-210.47	-136.56	-113.79
6	-235.84	-152.08	-130.74
7	-254.15	-167.28	-145.05
8	-270.87	-179.92	-158.12
9	-286.23	-193.14	-167.66
10	-299.4		-183.24
11	-309.86		
12	-321.2		
13	-332.51		
14	-341.67		

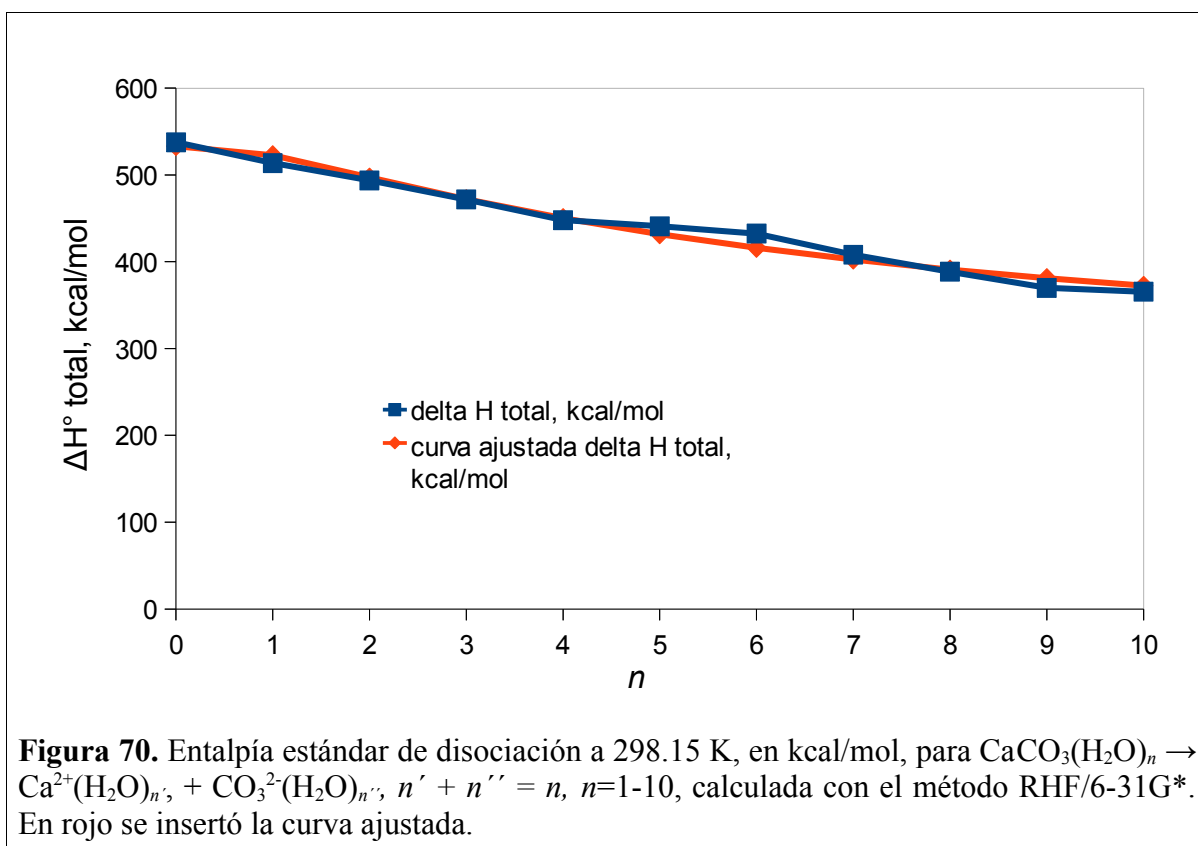
**Tabla XL.** Entalpía estándar de disociación ( $\Delta H^\circ_D$ ) a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + \text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ ,  $n' + n'' = n$ ,  $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\Delta H^\circ_{298}$
0	537.55
1	513.58
2	493.72
3	471.77
4	447.82
5	440.87
6	432.45
7	408.06
8	388.51
9	369.87
10	365.44

La Tabla XL y la Figura 70 presentan la entalpía de disociación del carbonato de calcio con “ $n$ ” moléculas de agua. Este proceso es endotérmico, aunque la energía requerida decrece al aumentar la cantidad de moléculas de agua y tiende a 249.768 kcal/mol, como lo indica la ecuación de la curva ajustada:

$$\Delta H_t^\circ = 249.768 + \frac{1817.629}{(n+3)} - \frac{2903.339}{(n+3)^2} \quad (39)$$

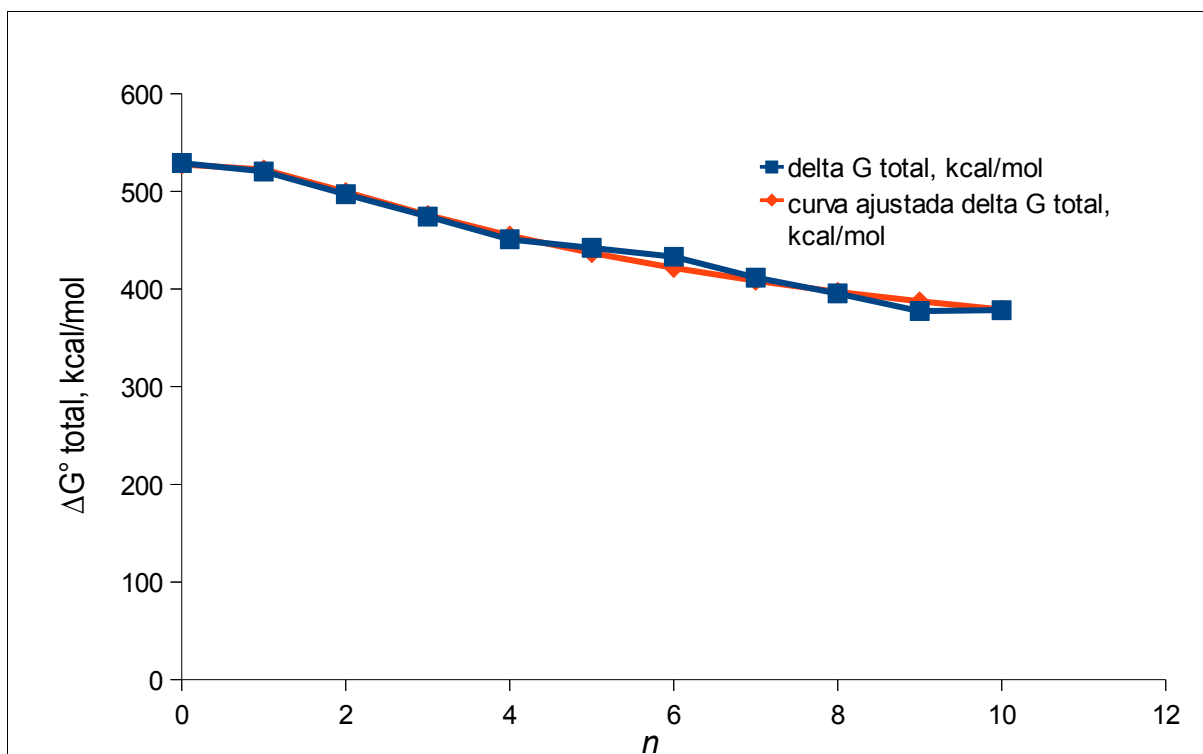
con un coeficiente de correlación de 0.9790 y un error estándar en el término independiente de 16.3.



Reportamos también el cambio en la energía de Gibbs asociado a la disociación del carbonato de calcio con  $n$  moléculas de agua en la Figura 71. La disociación no es favorecida, ya que se obtienen valores positivos en  $\Delta G^\circ$  a 298.15 K. Esto coincide con la constante de formación de la sal en su forma molecular a partir de sus iones, que es de  $1.58 \times 10^3$  a  $25^\circ\text{C}^{152}$ , lo cual indica que es más factible la formación del carbonato de calcio que su forma disociada. El valor de  $\Delta G^\circ$  decrece al aumentar  $n$  y tiende a 257.483 kcal/mol, como lo muestra la

ecuación de la curva ajustada:

$$\Delta G_t^\circ = 257.483 + \frac{1810.114}{(n+3)} - \frac{2999.155}{(n+3)^2} \quad (40)$$



**Figura 71.** Variación en la energía libre de Gibbs estándar de disociación a 298K, en kcal/mol, para  $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n'} + \text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n''}$ ,  $n' + n'' = n$ ,  $n=1-10$ , calculada con el método RHF/6-31G\*. En rojo se insertó la curva ajustada.

#### 4.5 Comparación de la capa de solvatación de las sales

La Tabla XLI presenta la cantidad de moléculas de agua en la primera capa de hidratación de las sales en estudio. El tiosulfato de calcio, por su tamaño y geometría, completa su primera capa con dieciocho moléculas de agua; le sigue en tamaño el oxalato de calcio, el cual tiene en su primera capa trece moléculas de agua; el carbonato de calcio,

completa su primera capa con 9 moléculas de agua; y el fluoruro de calcio, siendo una molécula triatómica lineal, acomoda cuatro moléculas de agua alrededor del ion calcio y, de acuerdo a la FDR y al número de coordinación, con ellas se define la primera capa.

**Tabla XLI.** Primera capa de hidratación de las sales  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaF}_2$  obtenida con el método RHF/6-31G\*.

Sal	$n$
$\text{CaS}_2\text{O}_3$	18
$\text{CaC}_2\text{O}_4$	13
$\text{CaCO}_3$	9
$\text{CaF}_2$	4

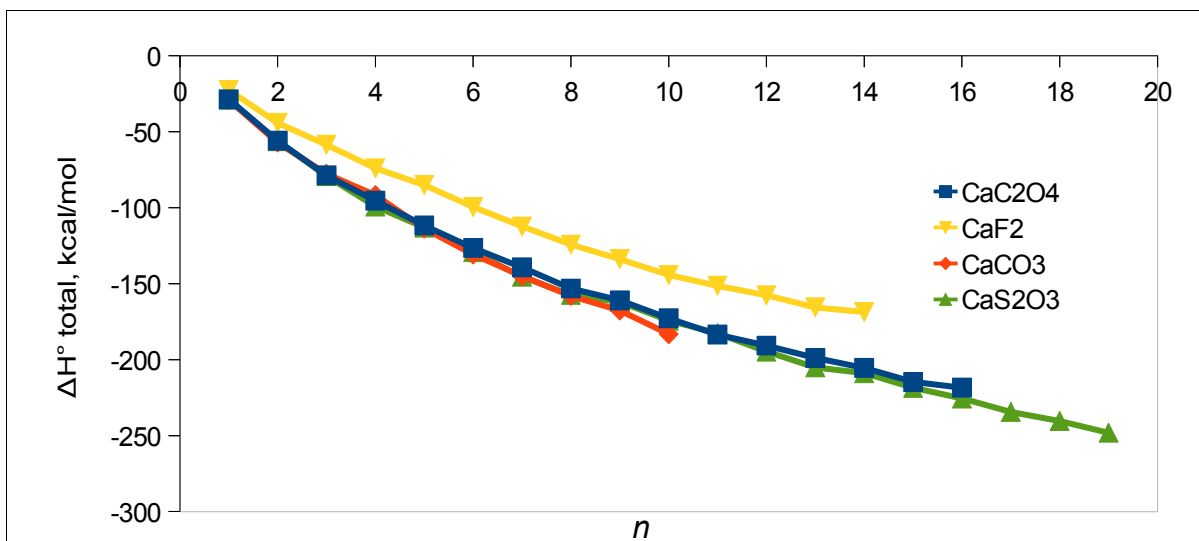
$n$  es el número de moléculas de agua en la primera capa de hidratación.

La cercanía entre el ion calcio y los fluoruros en el fluoruro de calcio ayuda a que las cargas de signo contrario de estos iones se neutralicen, por lo que la contribución del agua para este fin es menos notable que en otras sales. Esto se ilustra en la Tabla XLII y en las Figuras 72 y 73. La entalpía total estándar de hidratación calculada para las sales estudiadas, así como la estimada a dilución infinita, es más negativa para el tiosulfato, carbonato y oxalato de calcio que para el fluoruro de calcio.

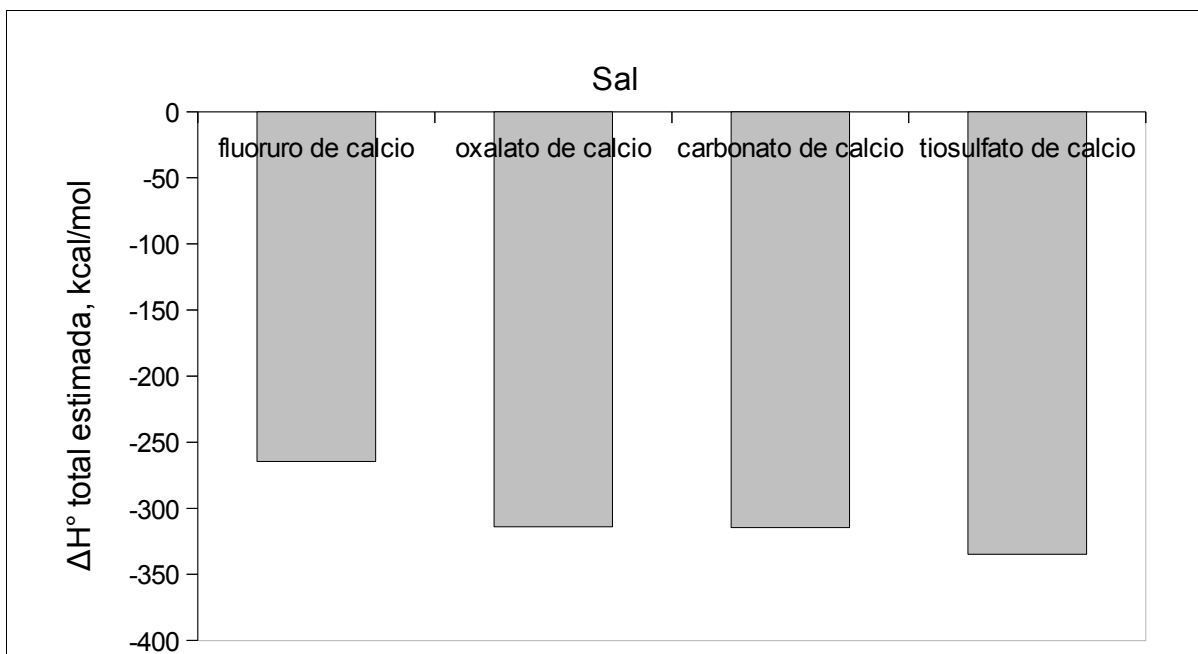
De este análisis se desprende que para explicar el comportamiento de una especie en el proceso de hidratación, deben considerarse la distribución de cargas en la sal, así como el tamaño y la geometría.

**Tabla XLII.** Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_i$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para  $X + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons X(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $X = \text{CaS}_2\text{O}_3$ ,  $n=0-19$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $n=0-16$ ;  $\text{CaCO}_3$ ,  $n=0-10$  y  $\text{CaF}_2$ ,  $n=1-14$ ; con el método RHF/6-31G\*.

$n$	$\text{CaS}_2\text{O}_3$	$\text{CaC}_2\text{O}_4$	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaF}_2$
1	-28.86	-28.60	-29.16	-22.54
2	-56.20	-55.89	-57.10	-44.15
3	-79.15	-78.72	-77.65	-58.47
4	-99.20	-95.36	-91.73	-74.07
5	-113.01	-111.67	-113.79	-85.05
6	-129.31	-126.53	-130.74	-99.57
7	-145.43	-139.29	-145.05	-112.32
8	-157.35	-153.16	-158.12	-124.25
9	-162.05	-160.99	-167.66	-133.81
10	-174.34	-172.83	-183.24	-144.26
11	-182.66	-183.51		-151.38
12	-194.66	-190.75		-157.68
13	-205.07	-198.88		-165.56
14	-208.90	-205.48		-168.69
15	-218.58	-214.70		
16	-225.53	-218.41		
17	-234.39			
18	-240.41			
19	-248.09			
$\infty$	<b>-334.79</b>	<b>-313.94</b>	<b>-314.71</b>	<b>-264.53</b>



**Figura 72.** Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ$ ) de hidratación a 298.15 K, en kcal/mol, para  $X + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons X(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $X = \text{CaS}_2\text{O}_3$ ,  $n=0-19$ ;  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $n=0-16$ ;  $\text{CaCO}_3$ ,  $n=0-10$ ;  $\text{CaF}_2$ ,  $n=1-14$ ; calculadas con el método RHF/6-31G\*.



**Figura 73.** Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ$ ) de hidratación estimada a dilución infinita a 298.15 K, en kcal/mol, para  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaF}_2$ .

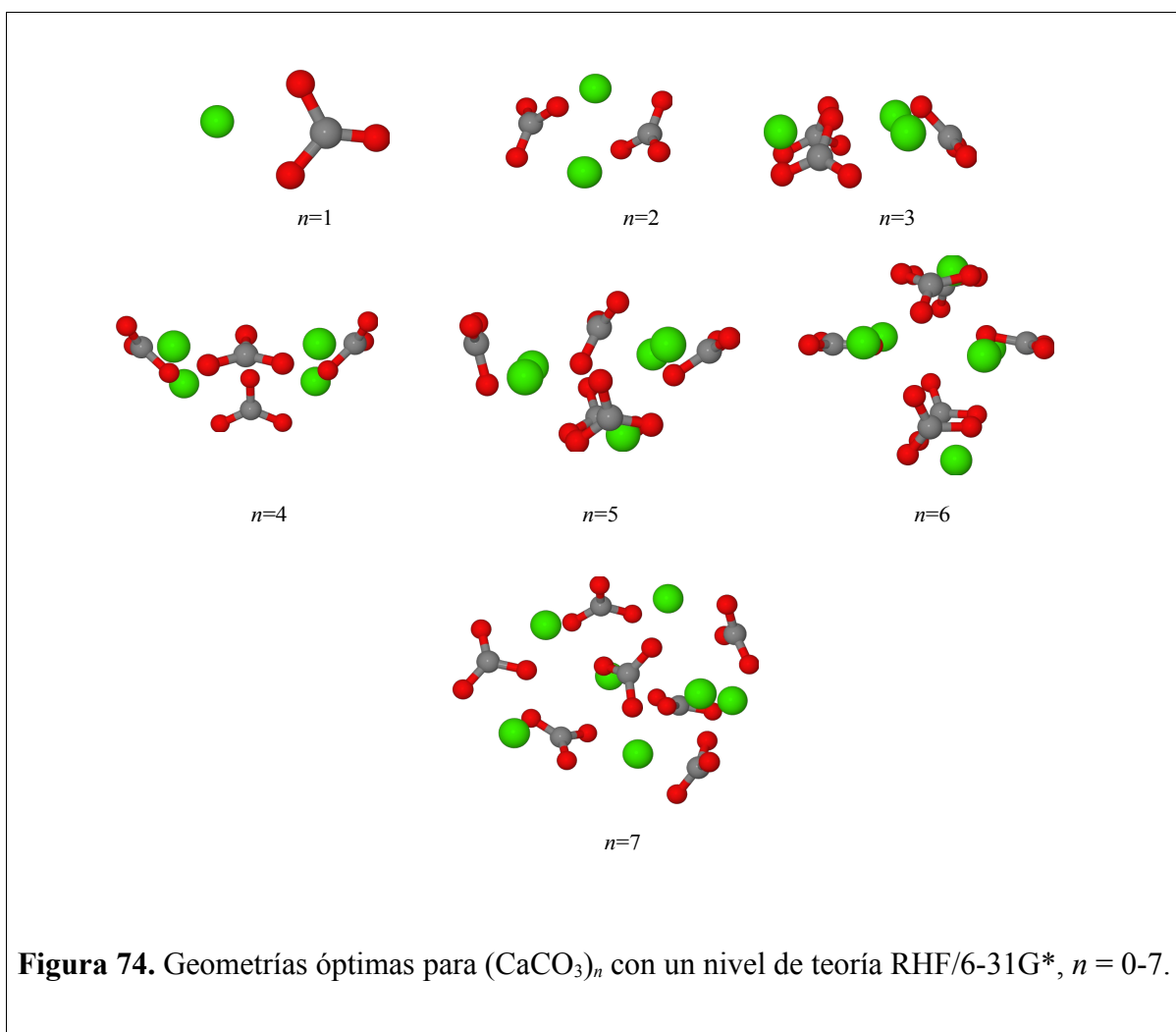


## 4.6 Modelación del sólido

Para la modelación de las especies sólidas proponemos la construcción de agregados de la sal. Tomamos como ejemplo para la aplicación de la metodología al carbonato de calcio, para el cual analizamos el comportamiento de agregación en fase gas.

### 4.6.1 Estructuras optimizadas

Se realizó la optimización y el análisis de las frecuencias vibracionales de  $(\text{CaCO}_3)_n$ ,  $n=1-7$ . La Figura 74 muestra las geometrías óptimas.



El carbonato de calcio es plano, con el calcio ubicado frente a uno de los ángulos O-C-O. Los agregados  $(\text{CaCO}_3)_n$  de menor energía encontrados corresponden a los grupos de simetría  $C_{2h}$ ,  $C_{3v}$ , y  $C_{2v}$  para  $n=2$ , 3 y 4, respectivamente, mientras que para  $n=5$ , 6 y 7 los mínimos globales tienen baja simetría ya que corresponden a los grupos puntuales  $C_1$ ,  $C_s$  y  $C_1$ , respectivamente (Tabla XLIII). De acuerdo con esto, el pentámero constituye el primer mínimo global amorfo. Al aumentar el tamaño del agregado, cobran mayor relevancia los factores entrópicos, lo que ocasiona que las estructuras pierdan simetría.

<b>Tabla XLIII. Simetría, momento dipolar y volumen de los agregados <math>(\text{CaCO}_3)_n</math>, <math>n=2-7</math>.</b>			
$n$	Grupo de simetría	Momento dipolar (D)	Volumen ( $\text{\AA}^3$ )
2	$C_{2h}$	0.00	149
3	$C_{3v}$	3.04	227
4	$C_{2v}$	0.00	294
5	$C_1$	4.77	342
6	$C_s$	6.60	418
7	$C_1$	5.60	502

Los agregados de mayor tamaño producen estructuras más compactas, permitiendo así interacciones más fuertes entre las cargas dentro de ellos. Tratando de entender la preferencia por las fases amorfas cuando  $n \geq 5$ , examinamos el volumen de los agregados y las distancias interatómicas Ca-O, Ca-Ca y O-O para los casos en que  $n=4$  (que es simétrico) y  $n=5$  (que es amorfo), los cuales determinan el punto de inflexión en el que los agregados amorfos se vuelven los más estables. Las distancias  $\text{Ca} \cdots \text{C}$  y  $\text{C} \cdots \text{C}$  no se consideraron porque las cargas más fuertes están en los átomos de Ca y O y, además, los átomos de carbono están estéricamente impedidos para interactuar por los átomos de oxígeno unidos a ellos. Al

comparar las distancias interatómicas y los volúmenes del tetrámero con los del pentámero podemos ver que las distancias promedio para el pentámero son más cortas que para el tetrámero, por lo que consideramos que el primero es más compacto (Tabla XLIV).

**Tabla XLIV.** Volúmenes y distancias interatómicas promedio para los agregados  $(\text{CaCO}_3)_n$ , ( $n=4, 5$ ).

$n$	Volumen, Å <sup>3</sup>	Distancia promedio, Å		
		Ca···O	Ca···Ca	O···O
4	294	5.76	5.23	5.95
5	342	4.26	4.38	4.86

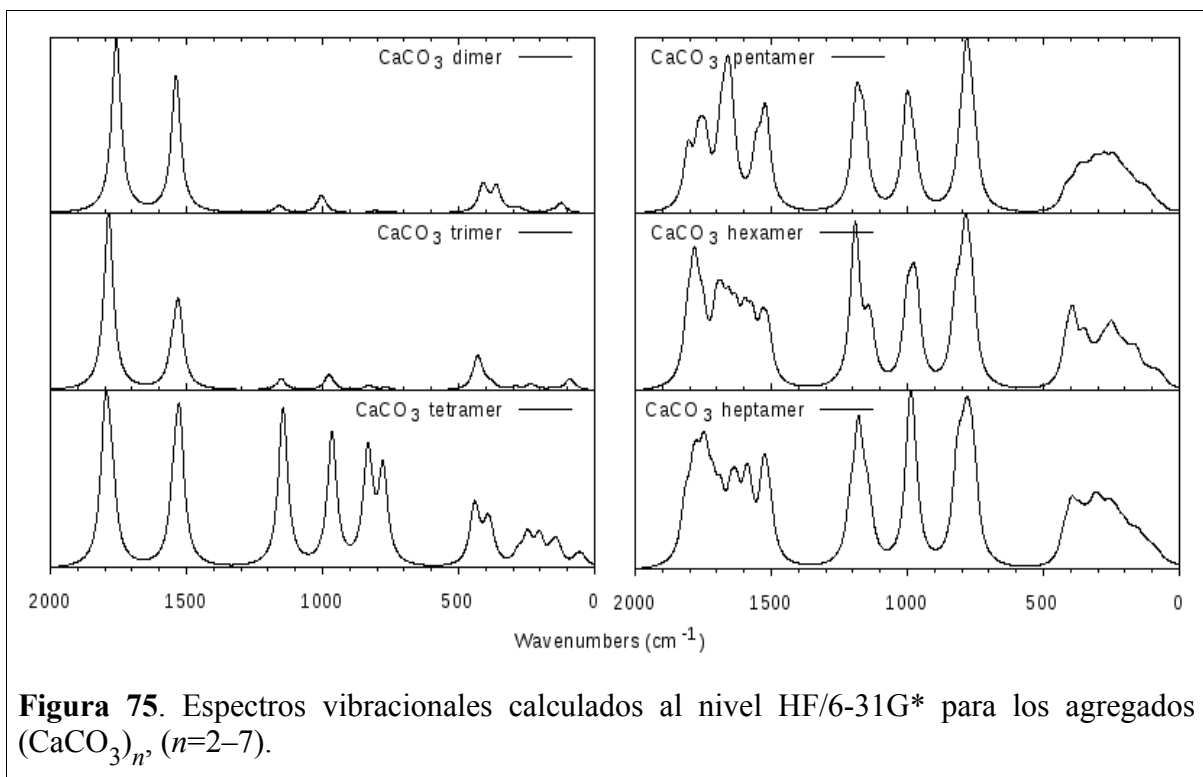
Las distancias se calcularon para todos los posibles pares no unidos covalentemente (Ca-O, Ca-Ca y O-O) y lo que reportamos en esta tabla es un promedio.

Para efectos de comparación, optimizamos el dímero de carbonato de calcio al nivel MP2/6-31G\*. La tabla XLV muestra que, en general, el incluir la correlación electrónica incrementa las distancias interatómicas. El efecto es menor en los enlaces covalentes que en el caso de las interacciones electrostáticas: al pasar de HF a MP2, la distancia C-O aumenta menos de 0.1 Å, mientras que el incremento es de 0.48 y 0.29 Å para las distancias Ca···Ca y Ca···C, respectivamente.

**Tabla XLV.** Comparación de distancias y ángulos de enlace calculados con MP2/6-31G\* versus HF/6-31G\* para  $(\text{CaCO}_3)_2$ .

C-O, Å		O-C-O, °		Ca···Ca, Å		Ca···C, Å	
MP2	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2	HF
1.33	1.26	116.7	118.1	4.18	3.70	2.93	2.64
1.40	1.31	125.8	123.6	-	-	-	-

#### 4.6.2 Propiedades vibracionales



La figura 75 muestra una comparación de los espectros de infrarrojo calculados para los agregados de carbonato de calcio al nivel de teoría HF/6-31G\*. Los picos más grandes aparecen en la región de 1400 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  y corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-O. A medida que el agregado crece, se desarrolla una estructura fina en las regiones de 0-500 y 1500-2000  $\text{cm}^{-1}$  debida a un mayor número de carbonatos y a la pérdida de simetría. En la región de 0-500  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las vibraciones de torsión y balanceo de los iones carbonato, las cuales del pentámero en adelante dan bandas poco definidas. En la región de 1500 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  las vibraciones son principalmente de estiramiento asimétrico C-O. En el dímero y en el trímero, aparecen picos más pequeños centrados alrededor de 1000  $\text{cm}^{-1}$  (debidos a la piramidalización del grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ ) y de 400  $\text{cm}^{-1}$  (originado por el

estiramiento Ca-O). Aunque estos picos aumentan su intensidad en los agregados mayores que el trímero, no podemos abusar de la interpretación de los espectros teóricos calculados con este nivel de teoría, los cálculos de las intensidades de las bandas de infrarrojo requieren conjuntos de funciones base mucho más grandes<sup>153</sup>.

### 4.6.3 Estabilidad

La tabla XLVI muestra una comparación de la energía del dímero más estable con los dos niveles de teoría utilizados; con MP2 se obtienen energía total más negativa.

**Tabla XLVI.** Energía de  $(\text{CaCO}_3)_2$  en fase gas a 298.15 K, corregida con la energía de punto cero, calculada con los niveles de teoría RHF/6-31G\* y MP2/6-31G\*.

RHF/6-31G*		MP2/6-31G*	
E ( $E_h$ )	$E_{\text{estab}}$ (kcal/mol)	E ( $E_h$ )	$E_{\text{estab}}$ (kcal/mol)
-1878.65	-81.69	-1879.91	-57.97

La energía del monómero de  $\text{CaCO}_3$  es de  $-939.196961 E_h$  (HF) y de  $-939.863993 E_h$  (MP2).

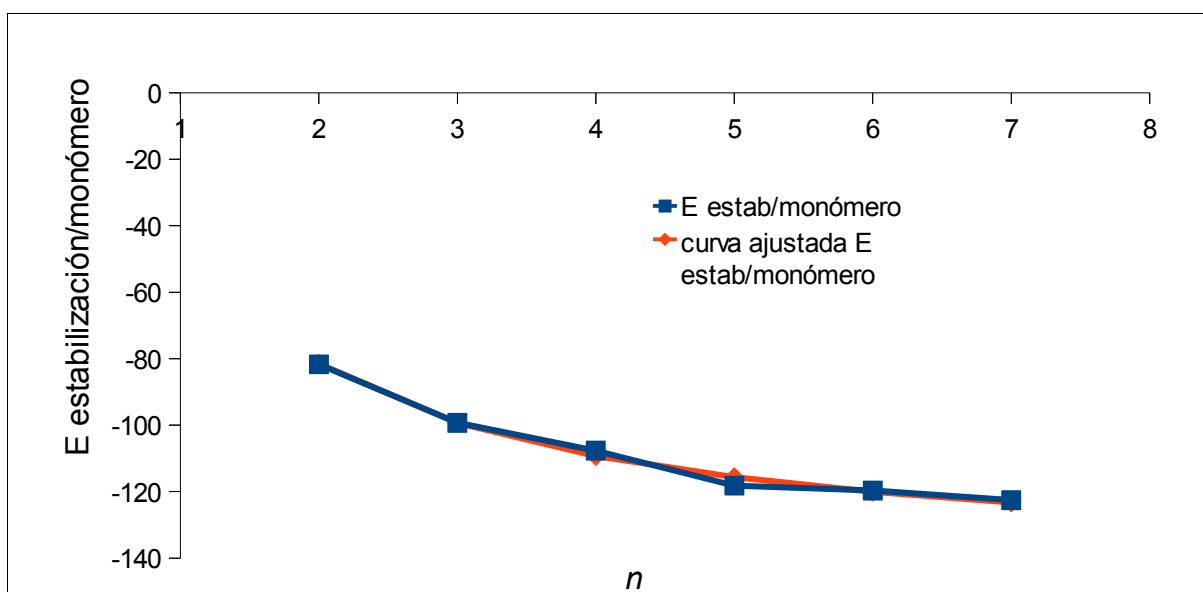
En la tabla XLVII se presenta la energía de los agregados de  $(\text{CaCO}_3)_n$ ,  $n=2-7$ , así como su energía de estabilización por monómero, la cual se incrementa con el tamaño del agregado (ver Figura 76) y tiende a un valor cercano a  $-143.749$  kcal/mol, como lo muestra la ecuación de la curva ajustada.

$$\%E \text{ establ monómero} = -143.749 + \frac{150.858}{(n+1)} + \frac{107.061}{(n+1)^2} \quad (41)$$

**Tabla XLVII.** Energía de los agregados  $(\text{CaCO}_3)_n$ ,  $n=2-7$ , en fase gas a 298.15 K, corregida por la energía de punto cero, calculada al nivel de teoría HF/6-31G\*.

$n$	$E_{\text{agregado}} (E_h)$	$E_{\text{estabilización}} (\text{kcal/mol})$
2	-1878.65	-81.69
3	-2818.07	-99.31
4	-3757.47	-107.67
5	-4696.93	-118.20
6	-5636.33	-119.65
7	-6575.75	-122.55

La energía del monómero de  $\text{CaCO}_3$  es de  $-939.196961 E_h$ .



**Figura 76.** Energía de estabilización por monómero a 298.15 K, en kcal/mol, para  $(\text{CaCO}_3)_n$ ,  $n=2-7$ , calculada con el método RHF/6-31G\*. En rojo se insertó la curva ajustada.

#### 4.7 Estimación de la constante de producto de solubilidad

Para que la disolución de la sal sea un proceso espontáneo, la energía de unión de una molécula de agua a una de la sal debe ser más negativa que la de estabilización por monómero

en el agregado. Según la ecuación (41) este valor tiende a -143.749 kcal/mol para el carbonato de calcio, mientras que la energía de unión de la primera molécula de agua es de -30.92 kcal/mol y con las siguientes resulta cada vez más pequeña. De aquí se concluye que el agregado se estabiliza más creciendo que “mojándose”.

Como lo han reportado Palmer *et al.*<sup>73</sup> encontramos que los cálculos de solubilidad mediante el cómputo de los términos que componen un ciclo termodinámico por métodos *ab initio* a un nivel accesible, no tienen la exactitud suficiente para ser útiles.

Dadas las limitaciones encontradas en los cálculos *ab initio* para la estimación de la solubilidad, proponemos una comparación entre los valores calculados para la diferencia de entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) a dilución infinita tanto para los procesos de hidratación como los de disociación para cada una de las sales y el logaritmo de la  $K_{ps}$  tomados de bibliografía<sup>152,154,155</sup> (Ver Tabla XLVIII). Para las sales estudiadas en este trabajo se encontró que las que tienen un  $\Delta H^\circ_t$  semejante (oxalato y carbonato de calcio), también tienen un  $K_{ps}$  semejante. El fluoruro de calcio es menos estabilizado por la hidratación, como lo muestra el valor menos negativo de  $\Delta H^\circ_t$  que para las dos sales de calcio mencionadas, lo cual se relaciona con un valor más pequeño para la  $K_{ps}$ . En el caso del tiosulfato de calcio, el valor más negativo para ( $\Delta H^\circ_t$ ) a dilución infinita indica una mayor  $K_{ps}$ .

La tendencia que presentan los valores de ( $\Delta H^\circ_t$ ) a dilución infinita para la hidratación así como para la disociación, nos llevan a estimar que el tiosulfato de calcio es más soluble que las otras sales estudiadas.

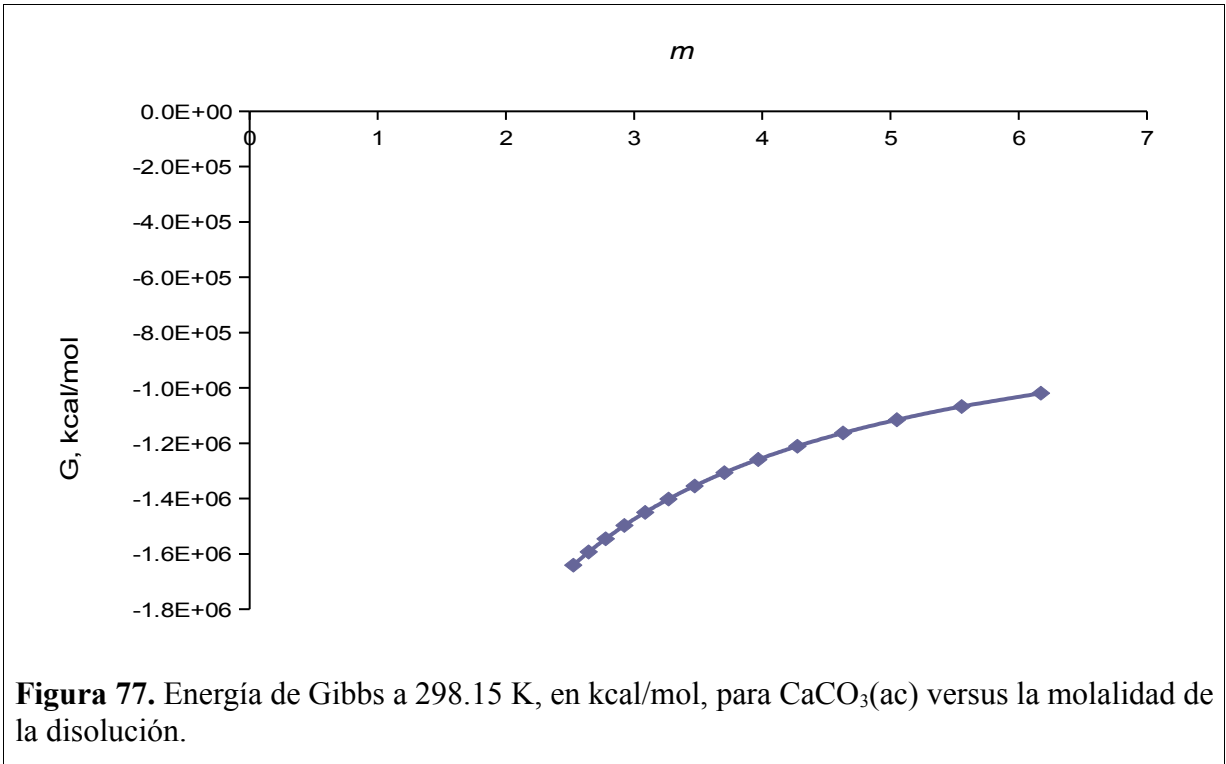
**Tabla XLVIII.** Entalpía total estándar ( $\Delta H^\circ_t$ ) de hidratación y de disociación estimadas a dilución infinita en kcal/mol y log Kps, a 298.15 K, para  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  y  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ .

Sal	$\Delta H^\circ_t$ hidratación	$\Delta H^\circ_t$ disociación	log Kps reportado	Solubilidad
$\text{CaF}_2$	-264.53	190.94	-10.41 <sup>a</sup>	$2.13 \times 10^{-4}$ mol/L
$\text{CaC}_2\text{O}_4$	-313.94	246.71	-8.70 <sup>b</sup>	$4.47 \times 10^{-5}$ mol/L
$\text{CaCO}_3$	-314.71	249.77	-8.35 <sup>a</sup>	$6.68 \times 10^{-5}$ mol/L
$\text{CaS}_2\text{O}_3$	-334.79	261.92	No reportado	$3.468 \times 10^1$ % p <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Referencia [152]. <sup>b</sup> Referencia [154]. <sup>c</sup> Referencia [155].

A semejanza del trabajo de Paluch *et al.*<sup>36</sup>, intentamos estimar la solubilidad de las sales con la idea de que esta corresponde a una concentración tal en la que la sal en solución tiene la misma energía libre que la forma sólida. Para esto graficamos la energía de Gibbs del carbonato de calcio con diferente cantidad de moléculas de agua versus su molalidad; luego se comparó con el valor de energía de Gibbs calculado para la sal sólida, que es de -589 492.598 kcal/mol. No se encontró punto de concordancia (Ver Figura 77).





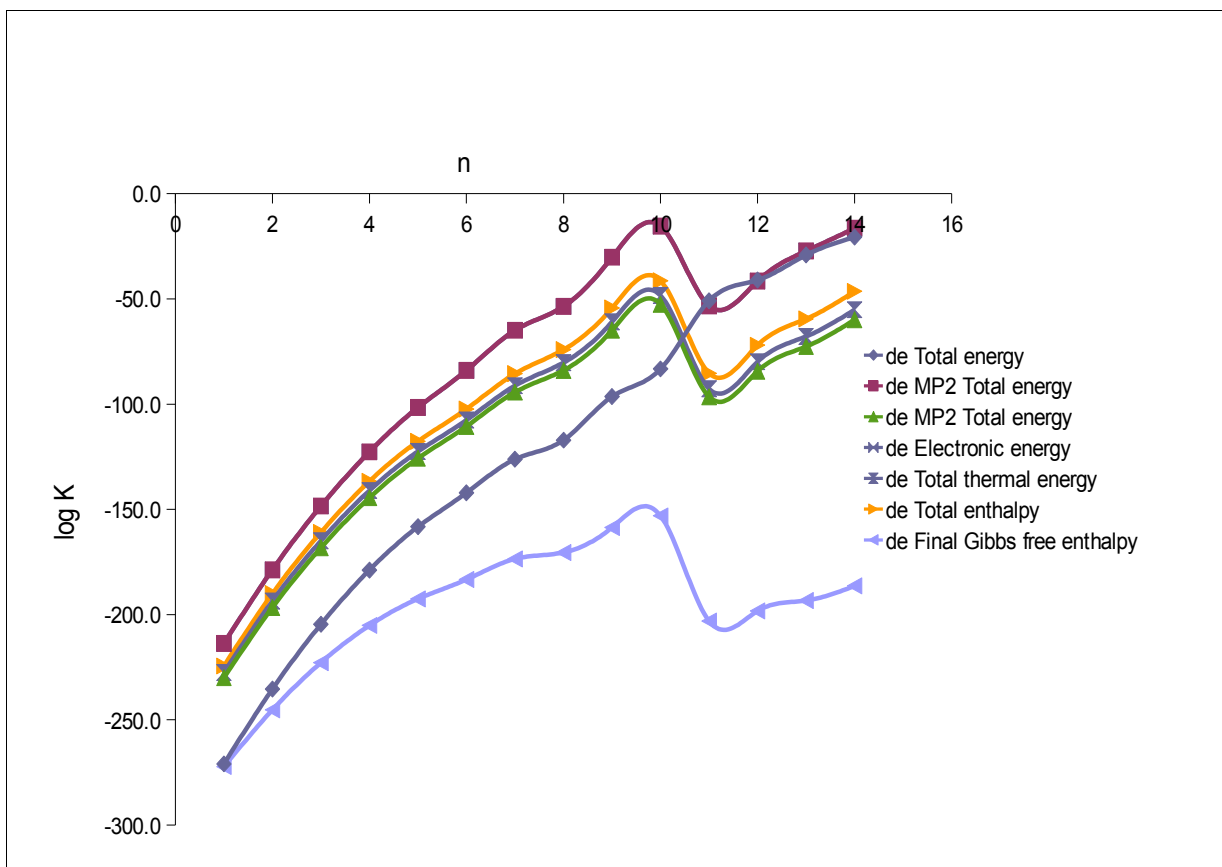
Paluch *et al.*<sup>36</sup> aplicaron su trabajo a cloruro de sodio en agua y alcoholes; estos sistemas tienen solubilidades altas en comparación con las correspondientes a las sales de calcio que se estudian en este trabajo. Para simular la condición de saturación, en nuestro caso, sería necesario modelar agregados con una gran cantidad de moléculas de agua para llegar a molalidades suficientemente bajas para que sean comparables a la solubilidad, por lo que consideramos que la estrategia propuesta por Paluch no es aplicable en los sistemas en estudio en este trabajo.

Realizamos una gran cantidad de cálculos de la constante de solubilidad basándonos en la ecuación (11)

$$\ln K = -\Delta G^\circ/RT$$

y considerando como estado final del proceso termodinámico los iones hidratados, y como inicial la sal sólida, modelada como una unidad o un agregado de unidades de dicha sal, y las moléculas de agua en una cantidad igual a la que aparece con los iones hidratados.

Encontramos valores diversos para la constante del equilibrio de solubilidad dependiendo de la cantidad de moléculas de agua que se consideraban en el agregado. Lamentablemente, no encontramos una tendencia que nos permitiera estimar el valor numérico de dicha constante. Probamos también con las diferencias de entalpía y de energía total asociadas al equilibrio de solubilidad, sin embargo, en todos los casos se observó el mismo comportamiento. A manera de ejemplo, se incluye una gráfica (Figura 78) que resume los resultados de  $\log K$  versus la cantidad de moléculas de agua asociadas al ion calcio, para el carbonato de calcio al nivel MP2/Def2-SVP. En este caso se utilizó el agregado de siete unidades de carbonato de calcio para simular el sólido y el ion carbonato hidratado con ocho moléculas de agua.



**Figura 78.** Logaritmo de la constante de producto de solubilidad versus la cantidad de moléculas de agua para el ion calcio, calculada para  $\text{CaCO}_3$ , a 298.15 K, al nivel de teoría MP2/Def2-SVP, modelando el sólido mediante un agregado de 7 unidades de  $\text{CaCO}_3$  y el ion carbonato hidratado con 8 moléculas de agua.

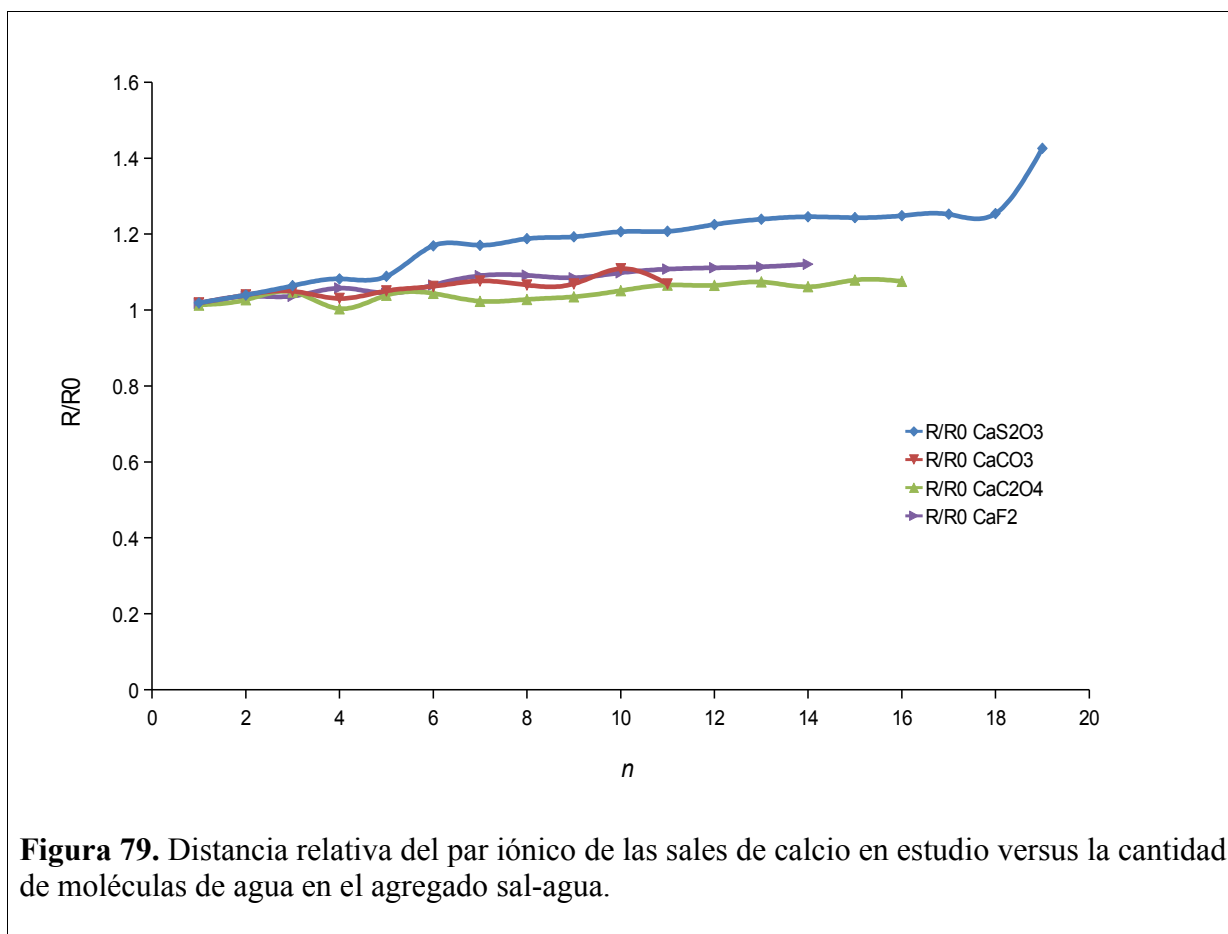
Analizando esta estrategia para calcular la constante de producto de solubilidad, vemos que los métodos de cálculo utilizados tienen limitaciones para modelar sistemas como los estudiados en este trabajo, en los que se presentan interacciones electrostáticas y dipolares. Aunque el método de HF/6-31G\* nos permitió calcular parámetros geométricos comparables a los experimentales reportados para los iones calcio y oxalato hidratados, al utilizar las energías para obtener la constante de producto de solubilidad, los resultados no son comparables a las constantes reportadas experimentalmente.

Por otro lado, en la conciencia de que un agregado de siete unidades puede ser un modelo poco realista de partículas sólidas en un medio líquido, se intentó simular el equilibrio de solubilidad mediante ciclos termodinámicos más detallados, como el reportado por Palmer *et al.*<sup>73</sup> para moléculas orgánicas cristalinas, en el que se propone la transferencia del cristal a la fase gas y luego a la solución acuosa. Para la primera etapa, se requiere contar con la diferencia de energía asociada a la sublimación de la especie. Pero en nuestro caso, que estudiamos sales de calcio poco solubles en agua, no se encontró reportada dicha información. Probamos con la energía de estabilización por monómero, como una estimación de la energía de sublimación, calculada para el carbonato de calcio, pero tampoco obtuvimos buenos resultados.

En virtud de que los resultados numéricos obtenidos en este trabajo por la metodología planteada no son aceptables, procedimos al siguiente análisis cualitativo.

El proceso de disolución se presenta cuando las interacciones soluto-solvente superan a las soluto-soluto y solvente-solvente. Liu *et al.*<sup>78</sup> reportaron este año que los pares iónicos  $\text{Li}^+$ - $\text{I}^-$  y  $\text{Cs}^+$ - $\text{I}^-$  interaccionan con las moléculas de agua de modo diferente, y sus correspondientes agregados sal-agua adoptan diferentes estructuras. El LiI afecta fuertemente las interacciones agua-agua y el agregado de esta sal con cinco o más moléculas de agua se forma alrededor de  $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  mientras que el CsI perturba solo ligeramente la estructura de los agregados de agua y la sal hidratada favorece la estructura tipo clatrato. El  $\text{Li}^+$  y el  $\text{I}^-$  son más fácilmente separados por las moléculas del solvente que el par iónico  $\text{Cs}^+$ - $\text{I}^-$ . La solubilidad del LiI en agua a temperatura ambiente es el doble de la de CsI.

Tomando como base este trabajo de Liu *et al.*<sup>78</sup>, calculamos la distancia relativa del par iónico, que se define como la razón de la distancia entre el catión y el anión (R) y la correspondiente al mismo par iónico en el vacío ( $R_0$ ); la última se estima mediante la optimización geométrica en fase gas. El comportamiento de  $R/R_0$  de las sales de nuestro estudio versus el número de moléculas de agua en el agregado sal-agua se muestra en la siguiente gráfica (Figura 79).



**Figura 79.** Distancia relativa del par iónico de las sales de calcio en estudio versus la cantidad de moléculas de agua en el agregado sal-agua.

Las sales que identificamos como poco solubles en agua (carbonato, oxalato y fluoruro de calcio) aumentan 7, 7 y 11 %, respectivamente, el valor de la distancia relativa ( $R/R_0$ ) al aumentar las moléculas de agua en el agregado hasta 11, mientras que la sal soluble (tiosulfato de calcio) aumenta 21 %.

## 5 Conclusiones

1. Con una búsqueda configuracional exhaustiva, el modelo de disolvente explícito, con el método RHF/6-31G\* representa adecuadamente a los agregados  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$  y permite obtener los parámetros geométricos, el número de coordinación, el tamaño del ion hidratado, la estructura de la capa de solvatación, su contenido energético y las variaciones de energía asociadas al proceso de hidratación.

2. Se validó la utilización del método RHF/6-31G\* para este trabajo comparando nuestros resultados para ion calcio hidratado con los reportados por otros investigadores. Tanto el número de coordinación como la distancia Ca-O en la primera capa de hidratación, coinciden 98 % o más. La entalpía de hidratación diferencial presenta un error inferior al 9 % en promedio, con respecto a valores experimentales.

3. Los iones monoatómicos estudiados,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{F}^-$ , completan su primera capa con seis moléculas de agua; el que les sigue en tamaño es el carbonato, que tiene una primera capa formada con ocho; el tiosulfato y el oxalato, que contienen cinco y seis átomos, pueden acomodar hasta quince moléculas de agua en su primera capa. Para las sales estudiadas, la primera capa de hidratación contiene cuatro moléculas de agua en el fluoruro de calcio (10 en la segunda), nueve en el carbonato de calcio, 13 en el oxalato de calcio y 18 en el tiosulfato de calcio.

4. La primera capa de hidratación se completa a una distancia del centroide de 3.8, 4.4, 4.8 y 6.4 Å para el fluoruro, carbonato, oxalato y tiosulfato de calcio, respectivamente.

5. En todos los casos, la hidratación estabiliza a las especies, siendo mayor la contribución de las primeras moléculas que la de las siguientes. El ion calcio se estabiliza más que las otras especies por su mayor densidad de carga.

6. La entalpía total estándar de hidratación para los iones y las sales estudiadas se ajustó a una ecuación del tipo

$$\Delta H_t^\circ = \Delta H_\infty^\circ + \frac{a}{(n+x)} + \frac{b}{(n+x)^2} ,$$

donde  $a$ ,  $b$  y  $x$  son parámetros de ajuste y  $n$  es la cantidad de moléculas de agua en el agregado. El coeficiente de correlación es superior a 0.99 y el error estándar en el término independiente es menor de 10.5.

7. La entalpía total estándar de hidratación calculada para los iones estudiados, así como la estimada a dilución infinita, es más negativa para el ion calcio, semejante para los iones divalentes poliatómicos entre sí, y la de menor magnitud es la que corresponde al ion fluoruro, que es el único monovalente en este estudio. Para las sales, la entalpía de hidratación es semejante a la del anión correspondiente: más negativa para el tiosulfato, carbonato y oxalato de calcio que para el fluoruro de calcio.

8. La energía libre total de hidratación se ajustó a

$$\Delta G_t^\circ = \Delta G_\infty^\circ + \frac{a}{(n+x)} + \frac{b}{(n+x)^2} ,$$

donde  $a$ ,  $b$  y  $x$  son parámetros de ajuste y  $n$  es la cantidad de moléculas de agua en el agregado. El coeficiente de correlación es superior a 0.85 y el error estándar en el término independiente es menor de 8.0.



9. Los valores calculados para la entalpia y la energía libre de disociación de las sales predicen que es un proceso endotérmico y no favorecido termodinámicamente, aunque la energía requerida decrece al aumentar la cantidad de moléculas de agua. Estos resultados coinciden, de manera cualitativa, con la constante de formación de la sal.

10. La entalpia de disociación estimada a dilución infinita para las sales estudiadas se ajustó con un coeficiente de correlación mayor a 0.97 y un error estándar en el término independiente inferior a 16.5.

11. Para el carbonato de calcio, la energía de estabilización por monómero en el agregado tiende a -143.749 kcal/mol, mientras que la energía de unión de la primera molécula de agua a una unidad de la sal es de -30.92 kcal/mol. La adición de las siguientes moléculas de agua impacta cada vez menos en la estabilización. Termodinámicamente, es más favorecida la formación de agregados de esta sal que de la especie solvatada, lo cual la caracteriza como poco soluble.

12. Los cálculos *ab initio* al nivel HF/6-31G\* resultaron limitados para la estimación de la solubilidad. Proponemos una comparación entre los valores calculados para la diferencia de entalpía total estándar a dilución infinita ( $\Delta H^\circ_\infty$ ) tanto para los procesos de hidratación como los de disociación para cada una de las sales y el logaritmo de la Kps tomados de bibliografía. Para las sales estudiadas en este trabajo se encontró que las que tienen un  $\Delta H^\circ_\infty$  semejante (oxalato y carbonato de calcio), también tienen un Kps semejante. El fluoruro de calcio es menos estabilizado por la hidratación, como lo muestra el valor menos negativo de  $\Delta H^\circ_\infty$ , que las otras dos sales de calcio mencionadas, lo cual se relaciona con un valor más pequeño para la Kps. En el caso del tiosulfato de calcio, el valor más negativo para ( $\Delta H^\circ_\infty$ ) a dilución infinita

indica una mayor Kps.

13. La tendencia que presentan los valores de la entalpía total estándar a dilución infinita ( $\Delta H^\circ_\infty$ ) para la hidratación así como para la disociación, nos llevan a estimar que el tiosulfato de calcio es más soluble que las otras sales estudiadas.

14. En general, a mayor tamaño de la sal hidratada, aumenta la energía de estabilización debida a la hidratación, lo que se traduce en una mayor Kps. Sin embargo, el nivel de teoría utilizado no permite utilizar esta relación para diferenciar el comportamiento de las sales si la Kps es del mismo orden de magnitud.

15. El comportamiento de la distancia relativa del par iónico de las sales de calcio en estudio versus la cantidad de moléculas de agua en el agregado sal-agua también refleja la mayor solubilidad del tiosulfato de calcio que la del resto de las sales, ya que el valor de la distancia relativa ( $R/R_0$ ) aumenta a 21 % al aumentar las moléculas de agua en el agregado hasta 11, mientras que las sales que identificamos como poco solubles en agua (carbonato, oxalato y fluoruro de calcio) aumentan 7, 7 y 11 %, respectivamente.

16. Los parámetros termodinámicos calculados por método *ab initio* al nivel de teoría HF/6-31G\* permiten hacer una estimación cualitativa de la estabilidad de las especies hidratadas (o complejos acuo) así como de la solubilidad de sales inorgánicas de calcio. El análisis de las geometrías óptimas obtenidas y las frecuencias vibracionales calculadas para las especies hidratadas ayudan a la comprensión de su comportamiento en agua, considerando factores electrostáticos, estéricos y formación de puentes de hidrógeno.

## 6 Recomendaciones y trabajo futuro

La predicción teórica de las constantes de solubilidad requiere de cálculos teóricos de alta exactitud debido al orden de magnitud de sus valores.

Aunque el nivel de teoría utilizado en este trabajo resulta adecuado para modelar las especies en estudio, es limitado para estimar los valores energéticos asociados a los procesos en los que participan dichas especies por la dificultad para representar interacciones electrostáticas como las que se presentan en los sistemas estudiados.

A fin de mejorar los resultados, se recomienda agregar funciones difusas al conjunto de bases para una mejor descripción de los pares de electrones no enlazados, con lo que el nivel de teoría sería HF/6-31+G\* o 6-31++G\*.

En cuanto a la solvatación, el modelo de disolvente explícito utilizado en este trabajo es el más adecuado para simular el proceso, sin embargo, requiere una gran cantidad de moléculas de agua para representar fielmente un volumen apreciable del sistema. Para hacer esto a un costo computacional accesible se recomienda utilizar una capa de disolvente explícito rodeada por un modelo continuo.

En cuanto a trabajo futuro, consideramos que la metodología desarrollada en este trabajo se puede aplicar para sistemas semejantes a los estudiados, con objetivos diferentes. Por ejemplo, es posible predecir la estabilidad relativa de complejos metálicos en medio acuoso calculando los valores energéticos asociados a la unión de un ligante con un ion

metálico. Probando varios ligantes para un mismo ion metálico o varios iones metálicos para un mismo ligante, se pueden establecer órdenes de afinidad entre unos y otros.

Otra aplicación que se le puede dar a cálculos como los realizados en este trabajo es establecer la preferencia de los intercambiadores iónicos por diferentes iones, para lo cual se calcularía la energía de interacción entre la parte ionizable del intercambiador y el ion metálico hidratado.

## 7 Bibliografía

1. M. L. Senent, Y. G. Smeyers, D. C. Moule (1998) An ab Initio Three-Dimensional Torsion-Torsion-Bending Analysis of the Far Infrared Spectra of Dimethylamine. *J. Phys. Chem. A* 102, 6730–6736
2. M. L. Senent, A. Niño, C. Muñoz-Caro, Y. G. Smeyers, R. Domínguez-Gómez, J. M. Orza (2002) Theoretical Study of the Effect of Hydrogen-Bonding on the Stability and Vibrational Spectrum of Isolated 2,2,2-Trifluoroethanol and Its Molecular Complexes. *J. Phys. Chem. A* 106, 10673–10680
3. M. L. Senent (2004) Ab Initio Study of the Torsional Spectrum of Glycolaldehyde. *J. Phys. Chem. A* 108, 6286–6293.
4. U. Cosentino, A. Villa, D. Pitea, G. Moro, V. Barone, A. Maiocchi (2002) Conformational Characterization of Lanthanide (III)-DOTA Complexes by ab Initio Investigation in Vacuo and in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 4901–4909
5. K. R. Asmis, D. M. Neumark (2011) Vibrational Spectroscopy of Microhydrated Conjugate Base Anions. *Accounts Chem. Res.* doi 10.102(Xx), A–J. doi:10.1021/ar2000748
6. M. Bustamante, I. Valencia, M. Castro (2011) Theoretical Study of  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_m$  ( $n \leq 6$ ,  $m \leq 18$ ). *J. Phys. Chem. A* doi/10.1021/jp108503e, A–T
7. H. Zhang, S. Wang, C.-C. Sun (2011) Ab Initio Investigation on Ion-associated Species and Association Process in Aqueous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$  Solutions, *J. Chem. Phys.* 135:8, 084309 doi 10.1063/1.3622859
8. E. Bodo, S. Mangialardo, F. Ramondo, F. Ceccacci, P. Postorino (2012) Unravelling the Structure of Protic Ionic Liquids with Theoretical and Experimental Methods: Ethyl-, Propyl- and Butylammonium Nitrate Explored by Raman Spectroscopy and DFT Calculations, *J. Phys. Chem. B* doi:10.1021/jp3052714
9. F. D'Amico, F. Bencivenga, A. Gessini, E. Principi, R. Cucini, C. Masciovecchio (2012) Investigation of Acetic Acid Hydration Shell Formation through Raman Spectra Line-Shape Analysis, *J. Phys. Chem. B* doi:10.1021/jp3088594|

10. O. B. Gadzhiev, S. K. Ignatov, M. Y. Kulikov, A. M. Feigin, A. G. Razuvaev, P. G. Sennikov, O. Schrems (2012) Structure, Energy, and Vibrational Frequencies of Oxygen Allotropes  $O_n$  ( $n \leq 6$ ) in the Covalently Bound and van der Waals Forms: Ab Initio Study at the CCSD(T) Level, *J. Chem. Theory Comput.* doi:10.1021/ct3006584
11. S. Kumar, N. Eremina, A. Barth (2012) Detection of Ligand Binding to Proteins through Observation of Hydration Water, *J. Phys. Chem. B* doi:10.1021/jp307560r
12. V. Vchirawongkwin, C. Pornpiganon, C. Kritayakornupong, A. Tongraar, B. M. Rode (2012) The Stability of Bisulfite and Sulfonate Ions in Aqueous Solution Characterized by Hydration Structure and Dynamics, *J. Phys. Chem. B* doi:10.1021/jp305648e
13. J. Yu, Y. Zhang, Z. Li (2012) Intermolecular Vibration Coupling between Libration of Water and  $\nu_2$ -SOH for Clusters  $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{O})_n$ , *J. Phys. Chem. B* 116, 12597–12604
14. Q. Cao, S. Berski, M. Räsänen, Z. Latajka, L. Khriachtchev (2013) Spectroscopic and Computational Characterization of the  $\text{HCO} \cdots \text{H}_2\text{O}$  Complex, *J. of Phys. Chem. A* doi:10.1021/jp4009477
15. O. M. D. Lutz, C. B. Messner, T. S. Hofer, M. Glätzle, C. W. Huck, G. K. Bonn, B. M. Rode (2013) Combined Ab Initio Computational and Infrared Spectroscopic Study of the *cis*- and *trans*-Bis(glycinato)copper(II) Complexes in Aqueous Environment, *J. Phys. Chem. Lett.* doi|/10.1021/jz400288c|
16. K. Park, T. C. Brunold (2013) Combined Spectroscopic and Computational Analysis of the Vibrational Properties of Vitamin B<sub>12</sub> in its  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{1+}$  Oxidation States, *J. Phys. Chem. B* doi:10.1021/jp309392u
17. F.-F. Xia, H.-B. Yi, D. Zeng (2010) Hydrates of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{CuCl}^+$  in Dilute Aqueous Solution: A Density Functional Theory and Polarized Continuum Model Investigation, *J. Phys. Chem. A* 114(32), 8406–16 doi:10.1021/jp1000804
18. D. F. Gurka, R. Titus, K. Robins, A. Wong, C. J. Wurrey, J. R. Durig, Z. Shen, L. P. Burkhard (1996) Environmental Analysis by ab Initio Quantum Mechanical Computation and Gas Chromatography/Fourier Transform Infrared Spectrometry, *Anal. Chem.* 68(23), 4221–4227
19. P. Janoš (2004) Determination of Equilibrium Constants from Chromatographic and Electrophoretic Measurements, *J. Chromatogr. A* 1037, 15–28 doi:10.1016/j.chroma.2003.11.101

20. S. Popoff, E. W. Neuman (1930) Solubility of Inorganic Precipitates in Various Aqueous Solvents and its Relation to Modern Theories of Solution. I. Silver Chloride, *J. Phys. Chem.* 34(8), 1853–1860
21. Q. Jiang, G. Gao, Y. Yu, Y. Qin (2000) Solubility of Sodium Dimethyl Isophthalate-5-sulfonate in Water and in Water + Methanol Containing Sodium Sulfate, *J. Chem. Eng. Data* 45, 292–294
22. A. Lubej, T. Koloini, C. Pohar (1997) Solubility of Copper(2) Oxychloride, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 241–245
23. L. Hidmi, M. Edwards (1999) Role of Temperature and pH in  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  Solubility, *Environ. Sci. Technol.* 33, 2607–2610
24. N. Nassrallah-Aboukaïs, A. Boughriet, J. Laureyns, L. Gengembre, A. Aboukaïs (1999) Stabilization of the Vaterite Structure in the Presence of Copper(II): Thermodynamic and Spectroscopic Studies, *Chem. Mater* 11, 44–51
25. V. A. Stenger, R. M. Van Effen, L. C. Walker (2002) Solubility of Calcium Bromate in Water, *J. Chem. Eng. Data* 47, 618–619
26. M. Stuart, K. Box (2005) Chasing Equilibrium: Measuring the Intrinsic Solubility of Weak Acids and Bases, *Anal. Chem.* 77, 983–990
27. C. Marche, C. Ferronato, J. Jose (2004) Solubilities of Alkylcyclohexanes in Water from 30 °C to 180 °C, *J. Chem. Eng. Data* 49, 937–940
28. L. I. N. Tomé, S. P. Pinho, M. Jorge, J. R. B. Gomes, J. A. Coutinho (2013) Salting-In with a Salting-Out Agent: Explaining the Cation Specific Effects on the Aqueous Solubility of Amino Acids, *J. Phys. Chem. B* doi:10.1021/jp4021307
29. J. D. Thompson, C. J. Cramer, D. G. Truhlar (2003) Predicting Aqueous Solubilities from Aqueous Free Energies of Solvation and Experimental or Calculated Vapor Pressures of Pure Substances, *J. Chem. Phys.* 119:3, 1661–1670 doi:10.1063/1.1579474
30. A. F. Clifford (1957) The Prediction of Solubility Product Constants, *J. Am. Chem. Soc.* 79:20, 5404–5407 doi: 10.1021/ja01577a018
31. I. V. Tetko, V. Y. Tanchuk, T. N. Kasheva, A. E. P. Villa (2001) Estimation of Aqueous Solubility of Chemical Compounds Using E-State Indices, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 41, 1488–1493

32. J. W. McFarland, A. Avdeef, C. M. Berger, O. A. Raevsky (2001) Estimating the Water Solubilities of Crystalline Compounds from Their Chemical Structures Alone, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 41, 1355–1359
33. J. J. Ellington (1999) Octanol/Water Partition Coefficients and Water Solubilities of Phthalate Esters, *J. Chem. Eng. Data* 44, 1414–1418
34. S. H. Yalkowsky, S. C. Valvani (1980) Solubilities and Partitioning I: Solubility of Nonelectrolytes in Water, *J. Pharm. Sci.* 69, 912–922
35. Y. Ran, Y. He, G. Yang, J. L. H. Johnson, S. H. Yalkowsky (2002) Estimation of Aqueous Solubility of Inorganic Compounds by Using the General Solubility Equation, *Chemosphere* 48:5, 487–509
36. A. S. Paluch, S. Jayaraman, J. K. Shah, E. J. Maginn (2010) A Method for Computing the Solubility Limit of Solids: Application to Sodium Chloride in Water and Alcohols, *J. Chem. Phys.* 133:12, 124504–13 doi:10.1063/1.3478539
37. A. Sen, B. Ganguly (2012) A Computational Study Toward Understanding the Separation of Ions of Potassium Chloride Microcrystal in Water, *Theor. Chem. Acc.* 131:12, 1296 doi:10.1007/s00214-012-1296-6
38. F. Moučka, M. Lísal, J. Škvor, J. Jirsák, I. Nezbeda, W. R. Smith (2011) Molecular Simulation of Aqueous Electrolyte Solubility. 2. Osmotic Ensemble Monte Carlo Methodology for Free Energy and Solubility Calculations and Application to NaCl, *J. Phys. Chem. B* 115, 7849–61 doi:10.1021/jp202054d
39. H. Ruuska, P. Hirva, T. A. Pakkanen (1999) Cluster Models for Calcite Surfaces: Ab Initio Quantum Chemical Studies, *J. Phys. Chem. B* 103, 6734–6740
40. J. A. Wesson, M. D. Ward (2007) Pathological Biomineralization of Kidney Stones, *Elements* 3, 415–421
41. B. Grohe, A. Taller, P. L. Vincent, L. D. Tieu, K. A. Rogers, A. Heiss, E. S. Sørensen, S. Mittler, H. A. Goldberg, G. K. Hunter (2009). Crystallization of Calcium Oxalates is Controlled by Molecular Hydrophilicity and Specific Polyanion-Crystal Interactions, *Langmuir* 25:19, 11635–46 doi:10.1021/la901145d
42. V. Fischer, K. Landfester, R. Muñoz-Espí (2011) Stabilization of Calcium Oxalate Metastable Phases by Oligo(L-glutamic acid): Effect of Peptide Chain Length, *Cryst. Growth Des.* 11, 1880–1890
43. M. Vasiliu, D. Feller, J. L. Gole, D. A. Dixon (2010) Structures and Heats of Formation of Simple Alkaline Earth Metal Compounds: Fluorides, Chlorides, Oxides,



- and Hydroxides for Be, Mg, and Ca, *J. Phys. Chem. A* 114, 9349–58. doi:10.1021/jp1050657
44. D. R. Carl, P. B. Armentrout, (2012) Experimental Investigation of the Complete Inner Shell Hydration Energies of  $\text{Ca}^{2+}$ : Threshold Collision-Induced Dissociation of  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_x$  Complexes ( $x=2-8$ ), *J. Phys. Chem. A* 116:15, 3802-15 doi 10.1021/jp301446v
  45. V. M. Rosas-García, I. del C. Sáenz-Tavera, V. J. Rodríguez-Herrera, B. R. Garza-Campos (2013) Microsolvation and Hydration Enthalpies of  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-16$ ) and  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-14$ ): an Ab Initio Study, *J. Mol. Model.* 19:4, 1459–71 doi:10.1007/s00894-012-1707-6
  46. Y. Marcus (2009) Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking, *Chem. Rev.* 109, 1346-1370 doi:10.1021/cr8003828
  47. J. L. Fulton, S. M. Heald, Y. S. Badyal, J. M. Simonson, (2003) Understanding the Effects of Concentration on the Solvation Structure of  $\text{Ca}^{2+}$  in Aqueous Solution. I: The Perspective on Local Structure from EXAFS and XANES, *J. Phys. Chem. A* 107, 4688-4696
  48. A. A. Zavitsas (2005) Aqueous Solutions of Calcium Ions: Hydration Numbers and the Effect of Temperature. *J. Phys. Chem. B* 109:43, 20636–40 doi:10.1021/jp053909i
  49. F. Jalilehvand, D. Spangberg, P. Lindqvist-Reis, K. Hermansson, I. Persson, M. Sandstro (2001) Hydration of the Calcium Ion. An EXAFS, Large-Angle X-ray Scattering, and Molecular Dynamics Simulation Study, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 431-441
  50. A. Bendich, R. Zilberboim (2008) Calcium: Chemistry and Biology, ACS Symp. Ser, USA
  51. A. K. Katz, J. P. Glusker, S. A. Beebe, C. W. Bock (1996) Calcium Ion Coordination: A Comparison with that of Beryllium, Magnesium, and Zinc, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 5752-5763
  52. D. E. Clapham (1995) Calcium Signaling, *Cell* 80, 259–268
  53. D. E. Clapham, A. R. Castañeda (2007) Calcium signaling, *Cell* 131:6, 1047–58 doi:10.1016/j.cell.2007.11.028
  54. J.-P. Piquemal, L. Perera, G. A. Cisneros, P. Ren, L. G. Pedersen, T. A. Darden (2006) Towards Accurate Solvation Dynamics of Divalent Cations in Water Using the

Polarizable Amoeba Force Field: From Energetics to Structure, *J. Chem. Phys.* 125:5, 054511–7 doi:10.1063/1.2234774

55. F. Jensen (2007) Introduction to Computational Chemistry, Second Edition, John Wiley & Sons, Gran Bretaña.
56. D. C. Young (2001) Computational Chemistry. A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems, Wiley-Interscience, Nueva York.
57. S. Kholeif, G. Anderegg (1999) Stability constant determinations of alitame with H(I) and Cu(II) under physiological conditions using potentiometric measurements, *Food Chem.* 64, 397-401
58. Ö. Szabadka, E. Varga, L. Nagy (2003) Determination of protonation- and metal complex stability constants for a chelating monomer and its immobilized in polymer resin, *Talanta* 59 1081-1088 doi:10.1016/S0039-9140(03)00015-8
59. A. Jarczewski, C. D. Hubbard (2003) A review of proton transfer reactions between various carbon-acids and amine bases in aprotic solvents, *J. Mol. Struct.* 649, 287–307 doi:10.1016/S0022-2860(03)00086-3
60. Z. Szakács, G. Hägele (2004) Accurate determination of low pK values by <sup>1</sup>H NMR titration, *Talanta* 62, 819–825 doi:10.1016/j.talanta.2003.10.007
61. R. Castro-Varela, C. Rey-Castro, T. Vilariño, M. E. Sastre de Vicente (2002) Potentiometric Study of Acetylsalicylic Acid: Solubility and Acid–Base Equilibria in Different Saline Media at 298 K. *J. Chem. Eng. Data* 47(6), 1432–1435 doi:10.1021/je020059g
62. K. Sue, M. Uchida, T. Adschiri, K. Arai (2004) Determination of sulfuric acid first dissociation constants to 400 °C and 32 MPa by potentiometric pH measurements, *J. Supercrit. Fluids* doi:10.1016/j.supflu.2003.12.006
63. M. S. Jovanović, G. Popovi (2004) Determination of the ionization constants of 4-iodo-2,6-dimethylphenylcarbamoymethyl iminodiacetic acid, *J. Pharmaceut. Biomed.* 35, 1257–1261 doi:10.1016/j.jpba.2004.03.009
64. M. Bernabé-Pineda, T. Ramírez-Silva, M. Romero-Romo, E. González-Vergara, A. Rojas-Hernández (2004) Determination of acidity constants of curcumin in aqueous solution and apparent rate constant of its decomposition, *Spectrochimica Acta* 60, 1091–1097 doi:10.1016/S1386-1425(03)00342-1
65. A. A. Neto, E. D. Filho, M. A. Fossey, R. Neto (1999) pK Determination. A Mean Field, Poisson-Boltzmann Approach, *J. Phys. Chem. B* 103, 6809–6814

66. F. Reniero, C. Guillou, C. Frassinetti, S. Ghelli (2003) DISCO— a general computer program for the computation of acid dissociation constants of polyprotic molecules in water and biological fluids, from nuclear magnetic resonance data : application to polyamines, *Anal. Biochem.* 319, 179–194 doi:10.1016/S0003-2697(03)00300-2
67. R. A. Alberty (2004) Use of standard Gibbs free energies and standard enthalpies of adenosine(aq) and adenine(aq) in the thermodynamics of enzyme-catalyzed reactions. *J. Chem. Thermodynamics* 36, 593–601 doi:10.1016/j.jct.2004.03.010
68. S. Bogatko, J. Moens, P. Geerlings (2010) Cooperativity in  $\text{Al}^{3+}$  hydrolysis reactions from density functional theory calculations, *J. Phys. Chem. A* 114(29), 7791–9 doi:10.1021/jp102787e
69. S. Delaney (2004) ESOL: Estimating Aqueous Solubility Directly from Molecular Structure, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 44, 1000–1005.
70. J. Mathis, A. M. Gizir, Y. Yang (2004) Solubility of Alkylbenzenes and a Model for Predicting the Solubility of Liquid Organics in High-Temperature Water, *J. Chem. Eng. Data* 49(5), 1269–1272 doi:10.1021/je034235c
71. M. Ferrario, G. Ciccotti, E. Spohr, T. Cartailier, P. Turq (2002) Solubility of KF in water by molecular dynamics using the Kirkwood integration method, *J. Chem. Phys.* 117(10), 4947 doi:10.1063/1.1498820
72. H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore (2003) Estimation of Enthalpy Data for Reactions Involving Gas Phase Ions Utilizing Lattice Potential Energies: Fluoride Ion Affinities (FIA) and  $\text{pF}^-$  Values of  $m\text{SbF}_5(\text{l})$  and  $m\text{SbF}_5(\text{g})$  ( $m = 1, 2, 3$ ),  $\text{AsF}_5(\text{g})$ ,  $\text{AsF}_5\text{SO}_2(\text{c})$ . Standard Enthalpies of Formation:  $\Delta_f H^\circ(\text{Sb}_m\text{F}_{5m+1}^-, \text{g})$  ( $m=1, 2, 3$ ),  $\Delta_f H^\circ(\text{AsF}_6^-, \text{g})$ , and  $\Delta_f H^\circ(\text{NF}_4^+, \text{g})$ , *Inorg. Chem.* 42(9), 2886–93 doi:10.1021/ic0206544
73. D. S. Palmer, A. Llinàs, I. Morao, G. M. Day, J. M. Goodman, R. C. Glen, J. B. O. Mitchell (2008) Predicting Intrinsic Aqueous Solubility by a Thermodynamic Cycle, *Mol. Pharmaceutics*, Publicado en línea 02/22/2008 doi 10.1021/mp7000878
74. V. S. Bryantsev, M. S. Diallo, W. A. Goddard III (2008) Calculation of Solvation Free Energies of Charged Solutes Using Mixed Cluster/Continuum Models, *J. Phys. Chem. B* 112(32), 9709–19 doi:10.1021/jp802665d
75. R. F. Ribeiro, A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar (2011) Use of Solution-Phase Vibrational Frequencies in Continuum Models for the Free Energy of Solvation, *J. Phys. Chem. B* doi:10.1021/jp205508z

76. D. Di Tommaso, N. H. de Leeuw (2008) The Onset of Calcium Carbonate Nucleation: A Density Functional Theory Molecular Dynamics and Hybrid Microsolvation/Continuum Study, *J. Phys. Chem. B* 112(23), 6965–75 doi:10.1021/jp801070b
77. R. Macías-Salinas, J. R. Avendaño-Gómez, F. García-Sánchez, M. Díaz-Cuz (2013) Thermodynamic Model for Aqueous Electrolyte Solutions with Partial Ionization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 8589–8601
78. C.-W. Liu, F. Wang, L. Yang, X.-Z. Li, W.-J. Zheng, Y. Q. Gao (2014) Stable Salt-Water Cluster Structures Reflect the Delicate Competition between Ion-Water and Water-Water Interactions, *J. Phys. Chem. B*, 118, 743–751 doi:10.1021/jp408439j
79. J. F. Hinton, E. S. Amis (1971) Solvation numbers of ions, *Chem. Rev.* 71(6), 627–674 doi:10.1021/cr60274a003
80. H. Ohtaki, T. Radnai (1993) Structure and Dynamics of Hydrated Ions, *Chem. Rev.* 93(3), 1157–1204 doi:10.1021/cr00019a014
81. C. S. Babu, C. Lim (1999) Theory of Ionic Hydration: Insights from Molecular Dynamics Simulations and Experiment, *J. Phys. Chem. B* 103, 7958-7968
82. S. K. Pal, A. H. Zewail (2004) Dynamics of Water in Biological Recognition, *Chem. Rev.* 104(4), 2099–123 doi:10.1021/cr020689l
83. B. Bagchi (2005) Water Dynamics in the Hydration Layer Around Proteins and Micelles, *Chem. Rev.* 105(9), 3197–219 doi:10.1021/cr020661+
84. P. Ball (2008) Water as an Active Constituent in Cell Biology, *Chem. Rev.* 108(1), 74–108 doi:10.1021/cr068037a
85. H. J. Bakker (2008) Structural Dynamics of Aqueous Salt Solutions, *Chem. Rev.* 108(4), 1456–73 doi:10.1021/cr0206622
86. R. Gómez-Bombarelli, M. González-Pérez, M. T. Pérez-Prior, E. Calle, J. Casado (2009) Computational calculation of equilibrium constants: addition to carbonyl compounds, *J. Phys. Chem. A* 113(42), 11423–8 doi:10.1021/jp907209a
87. J. R. Chelikowsky, N. Binggeli (1998) Modeling the properties of quartz with clusters, *Solid State Commun.* 107(10), 527–531
88. H. Ruuska, P. Hirva, T. A. Pakkanen (1999) Cluster Models for Calcite Surfaces: Ab Initio Quantum Chemical Studies, *J. Phys. Chem. B* 103, 6734–6740

89. Y. H. Hu (2003) ER-BOC Calculations of Crystal Bulk Properties from Smallest-Cluster Models. *J. Am. Chem. Soc.* 125(2), 4388–4390
90. N. L. Haworth, M. B. Sullivan, A. K. Wilson, J. M. L. Martin, L. Radom (2005) Structures and thermochemistry of calcium-containing molecules, *J. Phys. Chem. A* 109(40), 9156–68 doi:10.1021/jp052889h
91. D. E. Clapham (1995) Calcium Signaling, *Cell*, 80, 259–268
92. S. E. Rodriguez-Cruz, R. A. Jockusch, E. R. Williams (1999) Hydration Energies and Structures of Alkaline Earth Metal Ions,  $M^{2+}(H_2O)_n$ ,  $n=5-7$ ,  $M=Mg, Ca, Sr, \text{ and } Ba$ , *J. Am. Chem. Soc.* 121, 8898-8906
93. J. Rais, T. Okada (2008) Quantized Hydration Energies of Ions and Structure of Hydration Shell from the Experimental Gas-phase Data. *J. Phys. Chem. B* 112:17, 5393-402 doi 10.1021/jp711292c
94. M. M. Probst, T. Radnai, K. Heinzinger, P. Bopp, B. M. Rode (1985) Molecular Dynamics and X-ray Investigation of an Aqueous  $CaCl_2$  Solution, *J. Phys. Chem.* 89, 753-759
95. T. Megyes, T. Grósz, T. Radnai, I. Bakó, G. Pálinkás (2004) Solvation of Calcium Ion in Polar Solvents: An X-ray Diffraction and Ab Initio Study, *J. Phys. Chem. A* 108, 7261-7271
96. M. Peschke, A. T. Blades, P. Kebarle (2000) Binding Energies for Doubly-Charged Ions  $M^{2+}=Mg^{2+}, Ca^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  with the Ligands  $L=H_2O, \text{ Acetone}$  and  $N\text{-Methylacetamide}$  in Complexes  $ML_n^{2+}$  for  $n=1$  to  $7$  from Gas Phase Equilibria Determinations and Theoretical Calculations, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 10440-10449
97. C. F. Schwenk, H. H. Loeffler, B. M. Rode (2001) Molecular dynamics simulations of  $Ca^{2+}$  in water: Comparison of a classical simulation including three-body corrections and Born–Oppenheimer ab initio and density functional theory quantum mechanical/molecular mechanics simulations, *J. Chem. Phys.* 115(23), 10808 doi:10.1063/1.1419057
98. J. P. Larentzos, L. J. Criscenti (2008) A Molecular Dynamics Study of Alkaline Earth Metal-Chloride Complexation in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B* 112(45), 14243–14250 doi:10.1021/jp802771w
99. X. Li, Y. Tu, H. Tian, H. Agren (2010) Computer simulations of aqua metal ions for accurate reproduction of hydration free energies and structures, *J. Chem. Phys.* 132(10), 104505 doi:10.1063/1.3352567

- 100.** C. F. Schwenk, B. M. Rode (2004) Ab Initio QM/MM MD Simulations of the Hydrated  $\text{Ca}^{2+}$  Ion, *Pure Appl. Chem.* 76:1, 37-47 doi 10.1351/pac200476010037
- 101.** S. Kerisit, S. Parker (2004) Free Energy of Water and Metal Ions with Molecular Dynamics, *J. Chem. Phys.* 126, 1051-1061
- 102.** G. Merrill, S. Webb, D. Bivin (2003) Formation of Alkali Metal/Alkaline Earth Cation Water Clusters,  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{1-6}$ ,  $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$ : An Effective Fragment Potential (EFP) Case Study, *J. Phys. Chem. A* 107, 386-396
- 103.** A. Tongraar, K. R. Liedl, B. M. Rode (1997) Solvation of  $\text{Ca}^{2+}$  in Water Studied by Born–Oppenheimer ab Initio QM/MM Dynamics, *J. Phys. Chem. A* 101(35), 6299–6309 doi:10.1021/jp970963t
- 104.** T. Todorova, P. H. Hünenberger, J. Hutter (2008) Car–Parrinello Molecular Dynamics Simulations of  $\text{CaCl}_2$  Aqueous Solutions, *J. Chem. Theory Comput.* 4:5, 779-789 doi 10.1021/ct700302m
- 105.** I. Bakó, J. Hutter, G. Pálinkás (2002) Car-Parrinello Molecular Dynamics Simulation of the Hydrated Calcium Ion, *J. Chem. Phys.* 117:21, 9838-9843.
- 106.** M. Pavlov, P. E. Siegbahn, M. Sandström (1998) Hydration of Beryllium, Magnesium, Calcium, and Zinc Ions Using Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. A* 102, 219-228
- 107.** M. F. Bush, R. J. Saykally, E. R. Williams (2008) Infrared Action Spectra of  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{11-69}$  Exhibit Spectral Signatures for Condensed-Phase Structures with Increasing Cluster Size, *J. Am. Chem. Soc.* 130(46), 15482–9 doi:10.1021/ja804621r
- 108.** M. F. Bush, R. J. Saykally, E. R. Williams (2007) Hydration of the Calcium Dication: Direct Evidence for Second Shell Formation from Infrared Spectroscopy, *ChemPhysChem* 8, 2245-2253
- 109.** X. L. Lei, B. C. Pan (2010) Structures, Stability, Vibration Entropy and IR Spectra of Hydrated Calcium Ion Clusters  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  ( $n=1-20, 27$ ): A Systematic Investigation by Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. A* 114, 7595-7603
- 110.** T. Tofteberg, A. Öhrn, G. Karlstrom (2006) Combined quantum chemical statistical mechanical simulations of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  in water, *Chem. Phys. Lett.* 429(4-6), 436–439 doi:10.1016/j.cplett.2006.08.075

111. L. M. Hamm, A. F. Wallace, P. M. Dove (2010) Molecular Dynamics of Ion Hydration in the Presence of Small Carboxylated Molecules and Implications for Calcification, *J. Phys. Chem. B* 114, 10488-10495
112. M. Li, Z. Duan, Z. Zhang, C. Zhang, J. Weare (2008) The structure, dynamics and solvation mechanisms of ions in water from long time molecular dynamics simulations: a case study of  $\text{CaCl}_2$  (aq) aqueous solutions, *Mol. Phys.* 106(24), 2685–2697 doi:10.1080/00268970802634981
113. X.-B. Wang, X. Yang, J. B. Nicholas, L.-S. Wang (2001) Bulk-Like Features in the Photoemission Spectra of Hydrated Doubly Charged Anion Clusters, *Science* 294:5545, 1322-5 doi 10.1126/science.1064916
114. X.-B. Wang, X. Yang, J. B. Nicholas, L.-S. Wang (2003) Photodetachment of Hydrated Oxalate Dianions in the Gas Phase,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=3-40$ ): From Solvated Clusters to Nanodroplet, *J. Chem. Phys.* 119:7, 3631 doi 10.1063/1.1590641
115. B. Gao, Z-f. Liu (2005) First Principles Study on the Solvation and Structure of  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=6-12$ , *J. Phys. Chem. A* 109, 9104-9111
116. N. Rohman, S. Mahiuddin (1997) Concentration and temperature dependence of ultrasonic velocity and isentropic compressibility in aqueous sodium nitrate and sodium thiosulfate solutions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans (93)*, 2053-2056
117. R. Demichelis, P. Raiteri, J. D. Gale, R. Dovesi (2013) Examining the Accuracy of Density Functional Theory for Predicting the Thermodynamics of Water Incorporation into Minerals: The Hydrates of Calcium Carbonate, *J. Phys. Chem. C* doi/10.1021/jp4048105
118. K. S. Thanthiriwatte, E. G. Hohenstein, L. A. Burns, C. D. Sherrill (2011) Assessment of the performance of DFT and DFT-D methods for describing distance dependence of hydrogen-bonded interactions, *J. Chem. Theory Comput.* 7:88–96
119. J. Ireta, J. Neugebauer, M. Scheffler (2004) On the accuracy of DFT for describing hydrogen bonds: dependence on the bond directionality, *J. Phys. Chem. A* 108:5692–5698
120. D. Kralj, L. Brečević, J. Kontrec, (1997) Vaterite growth and dissolution in aqueous solution III. Kinetics of transformation, *J. Cryst. Growth* 177, 248-257
121. T. Hassinen, M. Peräkylä (2001) New Energy Terms for Reduced Protein Models Implemented in an Off-lattice Force Field, *J. Comput. Chem.* 22:12 (9), 1229-1242 doi [10.1002/jcc.1080](https://doi.org/10.1002/jcc.1080)

122. Avogadro: an Open-source Molecular Builder and Visualization Tool. Version 1.0.0. <http://avogadro.openmolecules.net/>, último acceso 22 de febrero de 2011
123. MOPAC2009, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2008), último acceso 18 de agosto de 2011
124. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su; T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery (1993) General Atomic and Molecular Electronic Structure System, *J. Comput. Chem.* 14, 1347-1363
125. M. S. Gordon, M. W. Schmidt (2005) en *Theory and Applications of Computational Chemistry, the first forty years* C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria (editores), Elsevier, Amsterdam pp 1167-1189
126. F. Neese, ORCA, An Ab Initio, DFT and Semiempirical SCF-MO Package, <http://www.cec.mpg.de/downloads.html>, último acceso 14 de mayo de 2013
127. Jmol-a 3D Molecular Visualizer <http://www.jmol.org/> último acceso 26 de enero de 2011
128. G. Schaftenaar, J. H. Noordik, (2000) Molden: a Pre- and Post-processing Program for Molecular and Electronic Structures, *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 14, 123-134
129. W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten (1996) VMD - Visual Molecular Dynamics, *J. Molec. Graphics*, 14, 33-38. <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>, último acceso 22 de febrero de 2011
130. Persistence of Vision Pty. Ltd. (2004) Persistence of Vision Raytracer (Version 3.6) [Computer software] <http://www.povray.org/download/>, último acceso 26 de enero de 2011
131. GNU Image Manipulation Program v.2.6.7. <http://www.gimp.org>, último acceso 26 de enero de 2011
132. K. K. Irikura, R. D. Johnson, R. N. Kacker (2005) Uncertainties in Scaling Factors for Ab Initio Vibrational Frequencies, *J. Phys. Chem. A*, 109:37, 8430-8437 doi 10.1021/jp052793n
133. J. W. Ochterski (2000) Thermochemistry in Gaussian, *Gaussian, Inc.*, 1-19



134. Ohio Supercomputer Center, Calculate Thermodynamics Properties from Gaussian Output. <http://www.osc.edu/supercomputing/gridchem/UsersManual/ch09s04.html> último acceso 2 de diciembre de 2010
135. C. Paniagua, F. Mota Valeri (2010). Dipòsit Digital de la UB (U. de Barcelona, Ed.) <http://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/13382> último acceso 2 de diciembre de 2010
136. Ł. M. Mentel, E. J. Baerends (2013) Can the Counterpoise Correction for Basis Set Superposition Effect Be Justified?, *J. Chem. Theory Comput.*, doi/10.1021/ct400990u |
137. M. Tanaka, M. Aida (2004) An Ab Initio MO Study on Orbital Interaction and Charge Distribution in Alkali Metal Aqueous Solution: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, and K<sup>+</sup>, *J. Solut. Chem.* 33:6/7, 887-901
138. F. Colonna-Cesari, C. Sander (1990) Excluded Volume Approximation to Protein-solvent Interaction. The solvent contact model, *Biophys. J.* 57, 1103-1107
139. W. A. Adeagbo, N. L. Doltsinis, M. Burchard, W. V. Maresch, T. Fockenberg (2012). Ca<sup>2+</sup> Solvation as a Function of p , T , and pH from Ab Initio Simulation, *J. Chem. Phys.* 137, 124502 doi 10.1063/1.4754129
140. E. Lewars (2003) Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Kluwer Academic Publishers, U. S. A., ISBN 1-4020-7285-6, p. 189
141. E. Balomenos, D. Panias, I. Paspaliaris (2006) Modeling Chemical Equilibrium of Electrolyte Solutions. *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 27:1, 1–60 doi:10.1080/08827500500339299
142. E. D. Glendening, D. Feller, (1996) Dication-Water Interactions : M<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> Clusters for Alkaline Earth Metals M= Mg, Ca, Sr, Ba, and Ra. *J. Phys. Chem.*, 100:4, 4790-4797
143. A. T. Blades, P. Jayaweera, M. G. Ikonou, P. Kebarle (1990) Studies of Alkaline Earth and Transition Metal M<sup>++</sup> Gas Phase Ion Chemistry. *J. Chem. Phys.*, 92, 5900.
144. E. Lewars (2003) Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Kluwer Academic Publishers, U. S. A., ISBN 1-4020-7285-6, p. 252

145. J. D. C. Craig, M. H. Brooker (2000) On the Nature of Fluoride Ion Hydration, *J. Solut. Chem.*, 29:10, 879–888
146. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt (2011) Definition of the Hydrogen Bond (IUPAC Recommendations 2011), *Pure and Appl. Chem.*, 83:8, 1637-1641 doi 10.1351/PAC-REC-10-01-02
147. P. Ayotte, S. B. Nielsen, G. H. Weddle, M. A. Johnson, S. S. Xantheas (1999). Spectroscopic Observation of Ion-Induced Water Dimer Dissociation in the  $X^-(H_2O)_2$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ) Clusters, *J. Phys. Chem. A*, 103:50, 10665
148. National Institute of Standards and Technology, Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, Tabla III. A. 1, XII. B. 1, en <http://cccbdb.nist.gov/>, último acceso 1 de noviembre de 2012, 6:02 pm
149. D. E. Woon, T. H. Dunning (1995) The Pronounced Effect of Microsolvation on Diatomic Alkali Halides: *Ab Initio* Modeling of  $MX(H_2O)_n$  ( $M = Li, Na; X = F, Cl; n = 1-3$ ), *J. Am. Chem. Soc.* 117:2, 1090-1097
150. D. Skoog, D. West, F. J. Holler, S. Crouch (2001) Química Analítica, México, McGraw-Hill, 7ª edición, ISBN 9701033582
151. A. Ringbom (1963) Complexation in Analytical Chemistry, Interscience Publisher, U. S. A.
152. D. C. Harris (2007) Análisis químico cuantitativo, 3ª edición, Editorial Reverté, S. A., España
153. C. L. Darling, H. B. Schlegel (1994) Dipole Moments, Polarizabilities, and Infrared Intensities Calculated with Electric Field Dependent Functions, *J. Phys. Chem.*, 98:23, 5855–5861 doi 10.1021/j100074a008
154. S. de Vicente (1997) Química de las Disoluciones: Diagramas y Cálculos Gráficos, Universidad Nacional de Educación a Distancia, España
155. Citado en la Plataforma Reaxys: J. I. Zil'berman, P. T. Ivanov (1946) Zhurnal Obshchei Khimii, 16, 1589-1598

## 8 Apéndice

Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en  $E_h$ , calculadas a dos niveles de teoría.

**Tabla XLIX.** Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en  $E_h$ , para  $C_2O_4^{2-}(H_2O)_n$ ,  $n=0-15$ , calculadas a dos niveles de teoría.

$n$	RHF/6-31G <sup>*a</sup>	MP2/Def2-SVP <sup>b</sup>
0	-375.051890	
1	-451.086107	
2	-527.116555	
3	-603.140149	
4	-679.161684	
5	-755.169752	
6	-831.184587	
7	-907.198904	
8	-983.210397	
9	-1059.219386	-1061.333593
10	-1135.228378	
11	-1211.233248	
12	-1287.238535	-1289.841060
13	-1363.245240	-1366.010207
14	-1439.247595	-1442.169328
15	-1515.258517	

<sup>a</sup> Calculadas con GAMESS. <sup>b</sup> Calculadas con ORCA.

**Tabla L.** Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en  $E_h$ , para  $F^-(H_2O)_n$ ,  $n=0-10$ , calculadas a dos niveles de teoría.

$n$	RHF/6-31G* <sup>a</sup>	MP2/Def2-SVP <sup>b</sup>
0	-99.35	
1	-175.40	
2	-251.43	
3	-327.45	
4	-403.46	
5	-479.47	
6	-555.48	-556.55
7	-631.48	-632.72
8	-707.49	
9	-783.49	
10	-859.49	

<sup>a</sup> Calculadas con GAMESS. <sup>b</sup> Calculadas con ORCA.

**Tabla LI.** Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en  $E_h$ , para  $S_2O_3^{2-}(H_2O)_n$ ,  $n=0-16$ , calculadas a dos niveles de teoría.

$n$	RHF/6-31G <sup>*a</sup>	MP2/Def2-SVP <sup>b</sup>
0	-1019.446951	
1	-1095.470619	
2	-1171.491441	
3	-1247.506730	
4	-1323.523025	
5	-1399.537157	
6	-1475.550872	
7	-1551.562842	
8	-1627.573519	
9	-1703.580594	
10	-1779.589177	
11	-1855.594675	
12	-1931.601171	
13	-2007.608884	-2010.095878
14	-2083.612963	-2086.260659
15	-2159.616863	
16	-2235.629153	

<sup>a</sup> Calculadas con GAMESS. <sup>b</sup> Calculadas con ORCA.

**Tabla LII.** Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en  $E_h$ , para  $\text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-10$ , calculadas a dos niveles de teoría.

$n$	RHF/6-31G* <sup>a</sup>	MP2/Def2-SVP <sup>b</sup>
0	-262.235011	-262.690805
1	-338.287537	
2	-414.330589	
3	-490.366600	
4	-566.389456	
5	-642.407660	
6	-718.423507	
7	-794.439716	
8	-870.451350	-872.199390
9	-946.464007	-948.374231
10		-1024.543426

<sup>a</sup> Calculadas con GAMESS. <sup>b</sup> Calculadas con ORCA.

**Tabla LIII.** Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en  $E_h$ , para  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-16$ , calculadas a dos niveles de teoría.

$n$	RHF/6-31G* <sup>a</sup>	MP2/Def2-SVP <sup>b</sup>
0	-1051.950494	-1052.536679
1	-1127.986767	
2	-1204.020933	
3	-1280.047847	
4	-1356.065402	
5	-1432.082714	
6	-1508.097600	
7	-1584.109372	
8	-1660.122890	
9	-1736.126522	
10	-1812.136165	
11	-1888.145054	
12	-1964.147469	
13	-2040.150477	
14	-2116.153186	
15	-2192.158856	
16	-2268.156888	

<sup>a</sup> Calculadas con GAMESS. <sup>b</sup> Calculadas con ORCA.



**Tabla LIV.** Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en  $E_h$ , para  $\text{CaF}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-14$ , calculadas a dos niveles de teoría.

$n$	RHF/6-31G* <sup>a</sup>	MP2/Def2-SVP <sup>b</sup>
0	-875.701616	-875.826664
1	-951.728589	
2	-1027.753633	
3	-1103.767470	
4	-1179.783110	
5	-1255.791305	
6	-1331.806593	
7	-1407.817879	
8	-1483.827674	
9	-1559.834936	
10	-1635.843078	
11	-1711.845485	
12	-1787.846410	
13	-1863.850230	
14	-1939.846060	

<sup>a</sup> Calculadas con GAMESS. <sup>b</sup> Calculadas con ORCA.

**Tabla LV.** Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en  $E_h$ , para  $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-19$ , calculadas a dos niveles de teoría.

$n$	RHF/6-31G* <sup>a</sup>	MP2/Def2-SVP <sup>b</sup>
0	-1696.297707	-1696.621069
1	-1772.334341	
2	-1848.368579	
3	-1924.396168	
4	-2000.418844	
5	-2076.431941	
6	-2152.448819	
7	-2228.466074	
8	-2304.476827	
9	-2380.474638	
10	-2456.486657	
11	-2532.490846	
12	-2608.500971	
13	-2684.508711	
14	-2760.504896	
15	-2836.512783	
16	-2912.515504	
17	-2988.520489	
18	-3064.520409	
19	-3140.524636	

<sup>a</sup> Calculadas con GAMESS. <sup>b</sup> Calculadas con ORCA.

**Tabla LVI.** Energías a 298.15 K corregidas por la energía de punto cero, en  $E_h$ , para  $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=0-10$ , calculadas al nivel de teoría RHF/6-31G\*.

$n$	RHF/6-31G* <sup>a</sup>	MP2/Def2-SVP <sup>b</sup>
0	-939.196961	-939.578939
1	-1015.234010	
2	-1091.269124	
3	-1167.292505	
4	-1243.306515	
5	-1319.332378	
6	-1395.350450	
7	-1471.364274	
8	-1547.376682	
9	-1623.384063	
10	-1699.399289	

<sup>a</sup> Calculadas con GAMESS. <sup>b</sup> Calculadas con ORCA.

## 9 Productos de divulgación

Hemos publicado **dos artículos** y hemos enviado un **tercero** para su publicación en **revistas científicas** que se encuentran en el **Journal of Citation Report**, se han realizado **cinco presentaciones en congresos internacionales** y **dos en congresos nacionales** con parte de los resultados de este trabajo.

### Publicaciones:

1. Rosas-García, V. M.; Sáenz-Tavera, I. del C.; Rodríguez-Herrera, V. J.; Garza-Campos, B. R., “Microsolvation and hydration enthalpies of  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 0-16$ ) and  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 0-14$ ): an *ab initio* study”, *Journal of Molecular Modeling*, DOI 10.1007/s00894-012-1707-6, Publicado en línea el 12 de diciembre de 2012, ISSN on line 0948-5023, páginas 1-13. Dirección electrónica: <http://link.springer.com/article/10.1007/s00894-012-1707-6>. Factor de impacto 2012: 1.984.  
Publicado impreso: April 2013, Volume 19, [Issue 4](#), pp 1459-1471. ISSN impreso 1610-2940.
2. Rosas-García, V. M.; Sáenz-Tavera, I. del C.; Cantú-Morales, D. E., “Onset of Amorphous Structure in  $\text{CaCO}_3$ : Geometric and Electronic Structures of  $(\text{CaCO}_3)_n$  ( $n=2-7$ ) Clusters by Ab Initio Calculations”, *Journal of Cluster Science*, DOI

10.1007/s10876-011-0420-4, Publicado en línea el 10 de noviembre de 2011, ISSN en línea 1572-8862, páginas 1-17. Factor de impacto 2012: 1.111.

Publicado impreso: June 2012, Volume 23, [Issue 2](#), pp 203-219. ISSN impreso 1040-7278.

**Artículo enviado:**

Rosas-García, V. M.; Sáenz-Tavera, I. del C.; Rojas-Unda, M. del R., "Microsolvation and hydration enthalpies of  $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-19$ ) and  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-16$ ): An *ab initio* study", enviado al Journal of Molecular Modeling. Factor de impacto 2012: 1.984.

### **Presentaciones en congresos internacionales:**

- 1.** Sáenz Tavera, I. del C.; Rosas García, V. M., Rojas Unda, M. del R.; Garza Campos, B. R., “Simulación de la disociación del tiosulfato de calcio en agua por método computacional al nivel de teoría HF/6-31G\*”, *II Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde, 2013*. Presentación oral.
- 2.** Sáenz Tavera, I. del C.; Rosas García, V. M.; Rodríguez Herrera, V. J., “Simulación del proceso de hidratación de ion oxalato por método computacional al nivel de teoría HF/6-31G\*”, *Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde, 2012*. Presentación oral.
- 3.** Sáenz Tavera, I. del C.; Rosas García, V. M.; Garza Campos, B. R., “Simulación del proceso de hidratación de ion calcio por método computacional al nivel de teoría HF/6-31G\*. Cálculo de la entalpía.”, *Congreso Internacional de Química Industrial 2011*. Presentación oral.

4. Garza Campos, B. R.; Orosó Gil, D.; Sáenz Tavera, I. del C.; Rosas García, V. M., “Estudio Computacional del Equilibrio de Disociación de Fluoruro y Sulfito de Calcio”, *Congreso Internacional de Química Industrial 09*, 2009. Presentación en póster.
5. Sáenz Tavera, I. del C.; Rosas García, V. M., “Estabilidades energéticas en fase gaseosa y con solvente de las especies que contribuyen al equilibrio de solubilidad del carbonato de calcio” *Congreso Internacional de Química Industrial 07*, 2007. Presentación en póster.

**Presentaciones en congresos nacionales:**

1. Rosas García, V. M.; Sáenz Tavera, I. del C.; García Campos, B. R.; Rojas Unda, M. del R.; Rodríguez Herrera, V. J., “Hidratación del fluoruro de calcio mediante cálculos HF/6-31G\* y modelo de solvente explícito”, *Jornada Científica de Química Industrial 2010*. Presentación en póster.
2. Sáenz Tavera, I. del C.; Rosas García, V. M., “El equilibrio de disociación del sulfato de calcio: aspectos energéticos de las especies participantes en fase gaseosa y con solvente” o *XXI Congreso Nacional de Química Analítica*, 2007. Presentación en póster.

**Memorias en extenso:**

1. Garza Campos, B. R.; Orosó Gil, D.; Sáenz Tavera, I. del C.; Rosas García, V. M., “Estudio Computacional del Equilibrio de Disociación de Fluoruro y Sulfito de Calcio”, Libro de Memorias del Congreso Internacional de Química Industrial 09, 2009, ISBN-978-607-433-287-2, páginas 240-247.
2. Sáenz Tavera, I. del C.; Rosas García, V. M., “El equilibrio de disociación del sulfato de calcio: aspectos energéticos de las especies participantes en fase gaseosa y con solvente” *Memorias in extenso XXI Congreso Nacional de Química Analítica*, editadas por la Asociación Mexicana de Química Analítica, A. C., México, 2007, ISBN-978-968-9400, páginas 59-64.
3. Sáenz Tavera, I. del C.; Rosas García, V. M., “Estabilidades energéticas en fase gaseosa y con solvente de las especies que contribuyen al equilibrio de solubilidad del carbonato de calcio” *Libro de Memorias del Congreso Internacional de Química Industrial 07*, 2007, ISBN-970-694-390-0, páginas 139-144.



## **Artículos publicados**

# Onset of Amorphous Structure in $\text{CaCO}_3$ : Geometric and Electronic Structures of $(\text{CaCO}_3)_n$ ( $n = 2-7$ ) Clusters by Ab Initio Calculations

Víctor M. Rosas-García · Isabel del Carmen Sáenz-Tavera · David E. Cantú-Morales

Received: 1 September 2010 / Published online: 10 November 2011  
© Springer Science+Business Media, LLC 2011

**Abstract** Electronic structures, vibrational analyses, stabilization energies and amorphicity were analyzed for the most stable configurations of the neutral gas phase clusters of calcium carbonate  $(\text{CaCO}_3)_n$  ( $n = 2-7$ ). Minimum-energy structures were generated through simulated annealing using a mix of molecular dynamics/semiempirical optimization and then full optimization at the ab initio level (RHF/6-31G\*). HF-level results are calibrated versus MP2/6-31G\* results. Though many clusters are symmetric, the structural arrangements are not crystalline and resemble neither calcite nor aragonite. In general, greater symmetry means a lower stabilization energy. The BSSE- and zero point energy-corrected stabilization energies appear to plateau at about  $-113$  kcal/mol when  $n = 7$ . Amorphous clusters start appearing when  $n = 4$  and the lowest-energy minima for  $n \geq 5$  are of  $C_1$  symmetry. No solvent effect is necessary to induce amorphism.

**Keywords** Calcium carbonate clusters · Aggregation · Amorphous calcium carbonate · Biomineralization

## Introduction

In recent years, biomineralization has received increased attention, both because of its relevance in biological mechanisms and due to its potential in producing new nanostructured materials [1]. Navrotsky [2] argued for the importance of clusters in crystallization and biomineralization, emphasizing the role of nanoaggregates in biologically-controlled mineralization. Navrotsky discussed mainly thermodynamic

---

V. M. Rosas-García (✉) · I. del Carmen Sáenz-Tavera · D. E. Cantú-Morales  
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León,  
Ave. Pedro de Alba S/N, Cd. Universitaria, C.P. 66451 San Nicolás de los Garza,  
Nuevo León, Mexico  
e-mail: rosas.victor@gmail.com

and kinetic phenomena that nanoparticles could explain, but the structure of the nanoparticles was not treated. Previously, Ruuska et al. [3] studied  $(\text{CaCO}_3)_n$  ( $n = 4, 10, 13, 22, 25$ ) clusters as models for calcite surfaces at the HF/3-21G level of theory. As they were interested in surface models for adsorption processes, they did not optimize the structures of the clusters.

In aggregation-based crystal growth, as opposed to growth by ionic attachment, particles 2- to 3-nanometers in size can integrate themselves to a crystal by taking proper orientations. Banfield et al. [4] and Labrenz et al. [5] have shown experimental evidence of aggregation-based crystal growth. Furrer et al. [6] pointed out the influence of aggregation-based growth in the formation of aluminum oxyhydroxide flocs in acidic effluents from mines. In addition, the observation of the appearance of an amorphous calcium carbonate (ACC) phase upon deposition of  $\text{CaCO}_3$  interacting with a polypeptide [7], named polymer-induced liquid precursor, raises the possibility of its use as an easily-mouldable precursor before the onset of crystallization. Molecular dynamics calculations in water by Quigley and Rodger [8], show that nanoparticles of several hundred units of  $\text{CaCO}_3$  show amorphous structure, without the intervention of any polymers to induce aggregation. Given that generating an amorphous structure is much less sterically stringent than fitting in a crystal lattice, we think the smallest clusters of calcium carbonate can participate in aggregation-based growth of ACC.

Before we can assess how living beings achieve biomineralization by controlling crystallization of calcium carbonate, we want to know the baseline clustering behavior of calcium carbonate: which clusters can form and their energetic relationships. Through ab initio calculations we examine the clustering behavior of calcium carbonate in the gas phase. Later studies will focus on the effect of aqueous solvation on the stability of these clusters.

## Computational Methods

### General Protocol

(a) Initial configurations were generated using molecular dynamics, (b) the resulting configurations were preoptimized at the semiempirical level, and (c) structures were finally optimized using an ab initio level of theory. This protocol worked around the lack of good quality molecular mechanics parameters for aggregates of calcium and carbonate ions. This is similar to the method recently proposed by Doll [9], who used a small basis set for initial screening after molecular dynamics, and a large basis set for refinement of the structures. Given the mix of covalent and ionic bonding present in our species, we resorted to semiempirical calculations using the PM6 [10] Hamiltonian instead of using a small basis set, in order to speed up the calculations.

### Configurational Search

First, we generated 10,000 starting geometries in vacuum using molecular dynamics coupled to a Berendsen external bath [11] and employed Ewald particle mesh

electrostatics [12] in a three dimensional periodic box. Both calcium and carbonate ions had their total charges set to zero, to avoid the problem of tight association of charges in a vacuum and yield a greater variety of starting geometries. These 10,000 structures were sampled every 10 structures, and the resulting 1,000 structures were pre-optimized in the gas phase by the PM6 semiempirical Hamiltonian. This step was necessary because the optimizer in GAMESS-US often failed to reach an energetic minimum when directly used on the geometries produced by molecular dynamics. The resulting PM6 minima were then optimized in the gas phase at the HF/6-31G\* level of theory and the vibrational frequencies calculated. Vibrational analysis of each cluster revealed no imaginary frequencies. BSSE [13, 14] and zero-point energy (ZPE) corrections were applied to the energies of all the minima obtained.

This procedure was repeated as the size of the cluster grew. 10,000 structures were enough to get the structures of the dimers or the trimers, but for tetramers and greater, we had to gradually increase the number of structures generated up to 100,000.

### Energy Calculations

We used BSSE-corrected and ZPE-corrected total electronic energies,  $E_{\text{cluster}}$ , to calculate relative energies,  $E_{\text{rel}}$ , with respect to the lowest-energy cluster of each size

$$E_{\text{rel}} = E_{\text{cluster}} - E_{\text{lowest}} \quad (1)$$

We also calculated stabilization energies per unit of CaCO<sub>3</sub>,  $E_{\text{stabl}}$ , defined as:

$$E_{\text{stabl}} = \frac{E_{\text{cluster}} - nE_{\text{monomer}}}{n} \quad (2)$$

where  $n$  is the amount of calcium carbonate units in the cluster. This energy tells us how strongly the CaCO<sub>3</sub> units interact among themselves, and is equivalent to  $1/n$ th of the energy of the  $n$ -merization reaction (see Scheme 1).

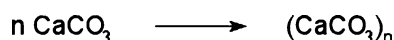
The energy gap,  $E_{\text{gap}}$ , was calculated by

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (3)$$

in Hartrees and converted to electron volts.

### Software Employed

Molecular dynamics runs used GROMACS [15–17]. Optimizations with the PM6 Hamiltonian employed MOPAC2009 [18]. Optimizations at the HF/6-31G\* and MP2/6-31G\* levels of theory used GAMESS-US [19, 20]. Atom–atom distances and molecular volumes were determined using Jmol [21]. Images were produced



**Scheme 1**  $n$ -merization reaction for calcium carbonate cluster formation

using Jmol and ray-traced by POV-Ray [22]. RMS fits to crystal structures were obtained by VMD [23]. Cropping and color-to-grayscale transformation of the ray-traced images used GIMP v.2.6.7 [24].

## Results and Discussion

### Comparison of MP2 Versus HF Results

We employ calculations at the RHF/6-31G\* level throughout this paper, so we can treat large and small clusters on an equal footing. However, to ensure the adequacy of the RHF/6-31G\* results, we have optimized all the dimers at the MP2/6-31G\* level. Table 1 shows that, in general, including dynamic correlation increases interatomic distances. The effect is smaller in covalent bonds: when going from HF to MP2, the average increase in C–O bond length is 0.06 Å, with standard deviation 0.02 Å, while the average unsigned error in bond angles is 1.39°, with standard deviation 0.67°. In the case of purely electrostatic interactions, such as Ca $\cdots$ CO $_3^{2-}$  distances, the average increases are larger. Ca $\cdots$ Ca distances increase by an average 0.26 Å (0.18 Å std dev), while Ca $\cdots$ CO $_3^{2-}$  distances (represented by Ca $\cdots$ C distances), grow in average 0.24 Å (0.23 std dev). We observe that all the trends in interatomic distances are exactly parallel at both levels of theory. O–C–O bond angles yield mixed errors, with signed errors almost cancelling to an average of 0.04°, so we preferred the use of the unsigned error for this metric.

Table 2 shows the results for all the dimers using both levels of theory. We observe that the trend in stability is identical, although MP2 reduces the relative energy gaps in all cases. This is expected when considering the previous finding of increased interatomic distances: having the ions farther apart will necessarily weaken the electrostatic interaction.

One of the most noticeable differences is structure **4**, which is a minimum according to HF, while MP2 identifies it as a second order saddle point for the interconversion of **1** and **2**. Upon optimization, the first normal coordinate (at 37i cm $^{-1}$ ) yields dimer **1**, while the second (at 17i cm $^{-1}$ ) yields dimer **2**. Both normal coordinates were reported as real by HF, the first one at 20 cm $^{-1}$ , and the second at 24 cm $^{-1}$ . Although we cannot ignore the possibility of mischaracterizing some other of our higher energy stationary points, we make two considerations: (1) the ability of HF theory to study low-energy minima is well established by thousands of papers in the literature, this mischaracterization appears to affect higher energy species, so (2) this does not detract from the main point of this work, that is, the appearance of low-energy amorphous clusters as the size grows. We are confident that our results at the HF/6-31G\* level allow us to understand the trends in the behavior of these clusters.

### HF-Optimized Structures and Energies

The dimer lowest in energy is of C $_{2h}$  symmetry (see Fig. 1, our figures show only covalent bonds), and no dimers of C $_1$  symmetry are found at the HF/6-31G\* level,

**Table 1** Comparison of bond lengths and angles calculated by MP2/6-31G\* versus HF/6-31G\*

Dimer	C–O		O–C–O		Ca···Ca		Ca···C	
	MP2	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2	HF
<b>1</b>	1.33	1.26	116.7	118.1	4.18	3.70	2.93	2.64
	1.40	1.31	125.8	123.6	–	–	–	–
<b>2</b>	1.32	1.26	117.1	116.5	4.06	3.63	2.92	2.65
	1.40	1.31	124.3	126.0	–	–	–	–
<b>3</b>	1.26	1.20	112.2	109.4	3.56	3.28	2.85	2.60
	1.32	1.26	117.1	116.0	–	–	2.94	2.72
	1.39	1.32	124.2	125.7	–	–	–	–
	1.41	1.32	125.4	126.7	–	–	–	–
<b>4</b>	1.25	1.20	113.1	111.8	3.71	3.47	3.72	2.97
	1.35	1.29	120.2	120.6	–	–	2.97	2.74
	1.43	1.35	126.7	127.6	–	–	–	–
<b>5</b>	1.21	1.20	107.3	109.4	3.17	3.20	2.67	2.71
	1.37	1.33	126.4	125.3	–	–	2.71	2.75
	1.23	1.20	110.3	111.8	–	–	–	–
	1.32	1.29	120.8	120.5	–	–	–	–
	1.39	1.35	128.9	127.8	–	–	–	–
<b>6</b>	1.25	1.20	111.3	108.9	3.13	2.96	2.93	2.74
	1.40	1.33	124.3	125.6	–	–	–	–

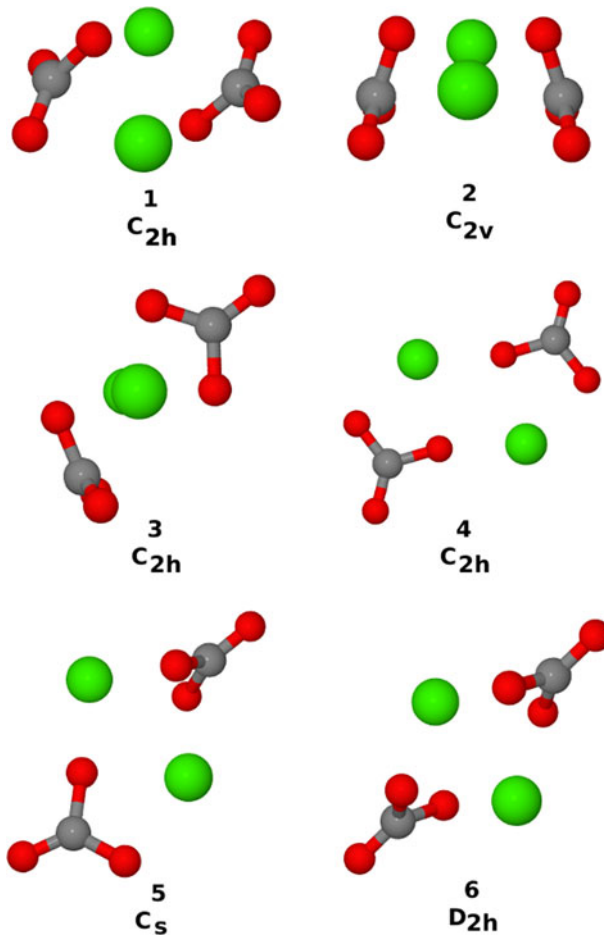
In cases with more than one entry for the same structural parameter, geometrically corresponding numbers are side by side

**Table 2** MP2/6-31G\* and RHF/6-31G\* energies for CaCO<sub>3</sub> dimers in the gas phase corrected for BSSE and ZPE

Dimers	RHF/6-31G*			MP2/6-31G*		
	$E_{\text{cluster}}$ (Eh)	$E_{\text{rel}}$ (kcal/mol)	$E_{\text{stabl}}$ (kcal/mol)	$E_{\text{cluster}}$ (Eh)	$E_{\text{rel}}$ (kcal/mol)	$E_{\text{stabl}}$ (kcal/mol)
<b>1</b>	–1878.63688	0.00	–76.20	–1879.89535	0.00	–52.51
<b>2</b>	–1878.62212	9.26	–71.60	–1879.89062	2.97	–51.03
<b>3</b>	–1878.59219	28.05	–62.20	–1879.87818	10.97	–47.12
<b>4</b>	–1878.58465	32.77	–59.80	–1879.87784	10.78	–47.02
<b>5</b>	–1878.57681	37.70	–57.40	–1879.87817	10.98	–47.12
<b>6</b>	–1878.56114	47.53	–52.50	–1879.86898	16.54	–44.24

The energy for the optimum CaCO<sub>3</sub> geometry is –939.86399 Eh (MP2) and –939.19696 Eh (HF)

even though some of the input structures produced by the semiempirical pre-optimization were of C<sub>1</sub> symmetry. Structure **1** is the lowest energy dimer, and the only likely populated cluster, given that the all the rest of the dimers lie at relative energies of 9.26 kcal/mol or higher (see Table 3).



**Fig. 1** Structures and symmetries of  $\text{CaCO}_3$  dimers

In the trimers we found two structures, **7** and **8**, separated by 5.41 kcal/mol (see Fig. 2). The lowest-energy energy trimer, **7**, is of higher symmetry than **8** ( $\text{C}_{3v}$  vs.  $\text{C}_s$ ).

The global minimum for  $n = 4$ , **9**, is of  $\text{C}_{2v}$  symmetry group (see Fig. 3). Even though the calcium ions are arranged in a nearly tetrahedral shape, symmetry is broken by the arrangement of the carbonate ions. Tetramer **11** is the first cluster of amorphous structure.

The pentamer global minimum, **14**, is of  $\text{C}_1$  symmetry (see Fig. 4) and constitutes the first amorphous global minimum. Pentamer **15** has the calcium ions arranged in a plane forming a pentagon, but the carbonate ions reducing the symmetry to  $\text{C}_2$  by pointing cyclicly above and below the pentagon plane. Pentamer **16** resembles a trimer and a dimer coalescing and lies 35.48 kcal/mol above **14**. The fourth pentamer found, **17**, is 116.08 kcal/mol higher in energy and is of  $\text{C}_1$  symmetry (see Table 3).

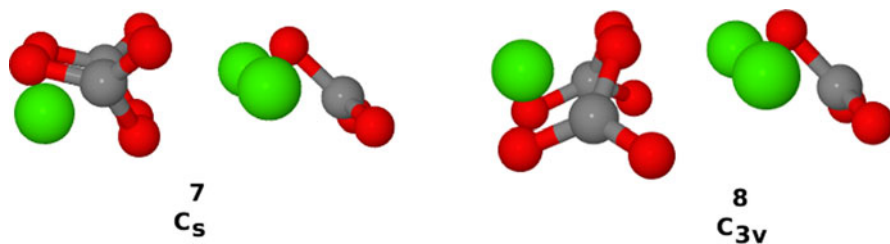
**Table 3** RHF/6-31G\* energies for CaCO<sub>3</sub> clusters in the gas phase corrected for BSSE and ZPE

	Point group	$E_{\text{cluster}}$ (Eh)	$E_{\text{rel}}$ (kcal/mol)	$E_{\text{stabl}}$ (kcal/mol)	Dipole moment (D)	Volume (Å <sup>3</sup> )
<b>Dimers</b>						
<b>1</b>	C <sub>2h</sub>	-1878.63688	0.00	-76.20	0.00	149
<b>2</b>	C <sub>2v</sub>	-1878.62212	9.26	-71.60	7.73	149
<b>3</b>	C <sub>s</sub>	-1878.59219	28.05	-62.20	0.53	150
<b>4</b>	C <sub>2h</sub>	-1878.58465	32.77	-59.80	0.00	157
<b>5</b>	C <sub>s</sub>	-1878.57681	37.70	-57.40	6.38	153
<b>6</b>	D <sub>2h</sub>	-1878.56114	47.53	-52.50	0.00	150
<b>Trimers</b>						
<b>7</b>	C <sub>3v</sub>	-2818.04705	0.00	-95.40	3.04	227
<b>8</b>	C <sub>s</sub>	-2818.03842	5.41	-93.60	9.17	227
<b>Tetramers</b>						
<b>9</b>	C <sub>2v</sub>	-3757.43826	0.00	-102.00	0.00	294
<b>10</b>	C <sub>2</sub>	-3757.43272	3.47	-101.20	0.00	294
<b>11</b>	C <sub>1</sub>	-3757.41991	11.51	-99.20	13.92	282
<b>12</b>	C <sub>1</sub>	-3757.38821	31.40	-94.20	11.37	293
<b>13</b>	T <sub>d</sub>	-3757.35293	53.54	-88.70	0.00	293
<b>Pentamers</b>						
<b>14</b>	C <sub>1</sub>	-4696.86103	0.00	-110.00	4.77	342
<b>15</b>	C <sub>2</sub>	-4696.80904	32.62	-103.40	0.84	367
<b>16</b>	C <sub>1</sub>	-4696.80449	35.48	-102.90	6.54	350
<b>17</b>	C <sub>1</sub>	-4696.67604	116.08	-86.80	8.21	360
<b>Hexamers</b>						
<b>18</b>	C <sub>s</sub>	-5636.24065	0.00	-110.70	6.60	418
<b>19</b>	C <sub>1</sub>	-5636.24000	0.41	-110.70	4.60	419
<b>20</b>	C <sub>1</sub>	-5636.23902	1.02	-110.60	10.55	420
<b>21</b>	C <sub>1</sub>	-5636.22907	7.27	-109.50	2.00	419
<b>22</b>	C <sub>1</sub>	-5636.22869	7.50	-109.50	13.39	412
<b>23</b>	C <sub>1</sub>	-5636.21315	17.26	-107.90	4.67	417
<b>Heptamers</b>						
<b>24</b>	C <sub>1</sub>	-6575.63506	0.00	-112.60	5.60	502
<b>25</b>	C <sub>1</sub>	-6575.61370	13.40	-110.70	4.87	496
<b>26</b>	C <sub>1</sub>	-6575.56762	42.32	-106.60	4.12	507

The energy for the optimum CaCO<sub>3</sub> geometry is -939.19696 Hartrees

All except one of the hexamer minima are amorphous of C<sub>1</sub> symmetry. The exception being the global minimum, **18**, of C<sub>s</sub> symmetry (see Fig. 5). Considering that the next two minima are only 0.41 and 1.02 kcal/mol higher in energy and our previous MP2/6-31G\* results for the dimers, a higher level of theory could switch the stabilities and yield an amorphous global minimum. Regarding the preference for amorphicity we observe that, even at the HF/6-31G\* level, 5 out of 6 minima are amorphous, and the global minimum is of very low symmetry.





**Fig. 2** Structures and symmetries of  $\text{CaCO}_3$  trimers

All the optimized heptamers are amorphous, of  $C_1$  symmetry (see Fig. 6). Our attempts at producing symmetric structures collapsed to the amorphous structures presented here.

To calculate the potentially populated clusters for each size, we assume that all the clusters of a given size are in equilibrium with each other at room temperature, and that the calculated energies are proportional to Gibbs energies, so the difference in energy corresponds to  $\Delta_{rxn}G^\circ$ . Employing the equation  $K_{eq} = \exp(-\Delta_{rxn}G^\circ/RT)$ , if a cluster has a relative energy 2.7 kcal/mol above the global minimum, its population would be less than 1% of the concentration of the global minimum, thus being of little physical significance. By this criterion, potentially populated clusters are: **1, 7, 9, 14, 18, 19, 20, and 24**.

### Vibrational Properties

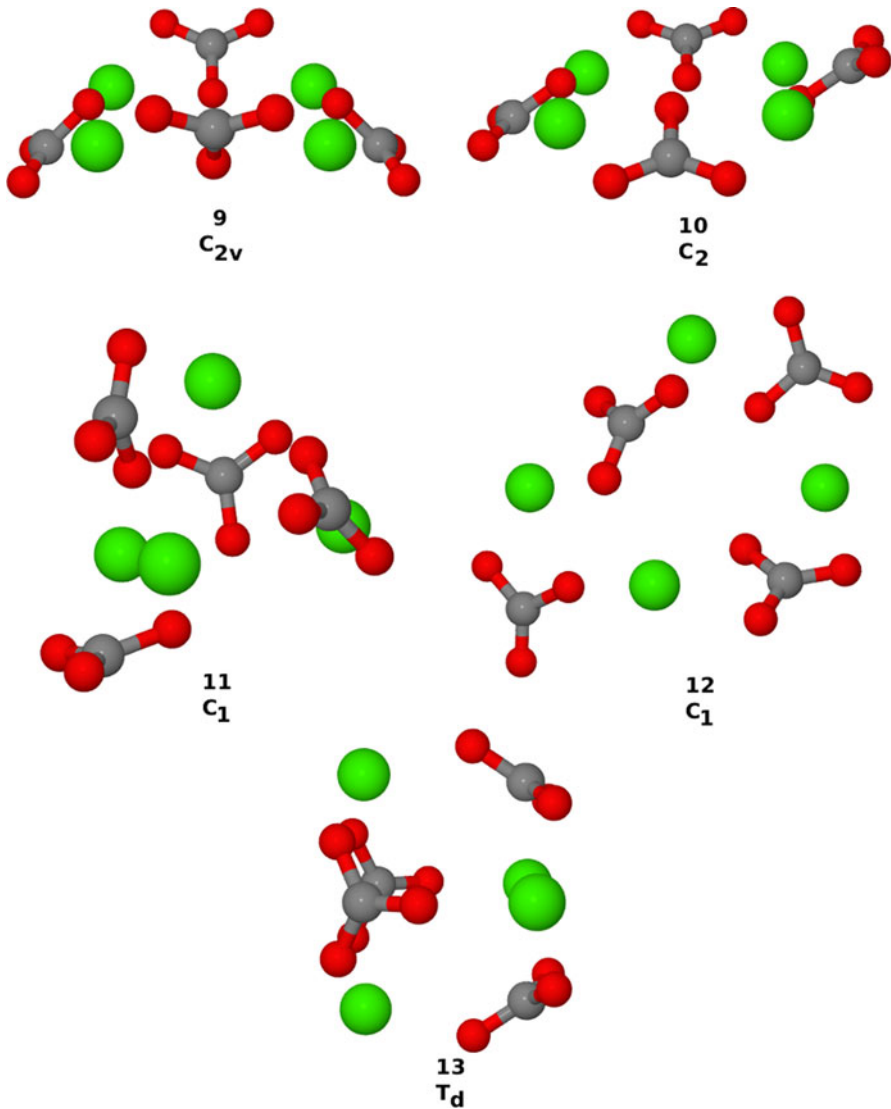
Figure 7 shows a comparison of the calculated infrared spectra of the clusters at the HF/6-31G\* level of theory. The largest peaks appear in the region from 1,400 to 2,000  $\text{cm}^{-1}$ , comprising symmetric and unsymmetric C–O bond stretching.

As clusters grow, fine structure progressively develops in the regions 0–500 and 1,500–2,000  $\text{cm}^{-1}$ . The fine structure arises because of the presence of a greater number of carbonate ions and the loss of symmetry. In the region 0–500  $\text{cm}^{-1}$ , this is due to the increasing variety of in-place twisting and rocking motions of the carbonate ions. Starting with the pentamer onwards, the many bands generated fuse into shapeless blobs. In the 1,500–2,000  $\text{cm}^{-1}$  region, the motions are mainly asymmetric C–O stretching.

In the dimers and trimers, smaller peaks appear centered at about 1,000  $\text{cm}^{-1}$ —due to pyramidalization of the  $\text{CO}_3^{2-}$  group—and 400  $\text{cm}^{-1}$  (Ca···O stretching). Although these peaks show increased intensity in the tetramers and larger clusters, one should not overinterpret theoretical spectra of this level of theory. The calculation of IR intensities requires either much larger basis sets or electric field dependent functions [25].

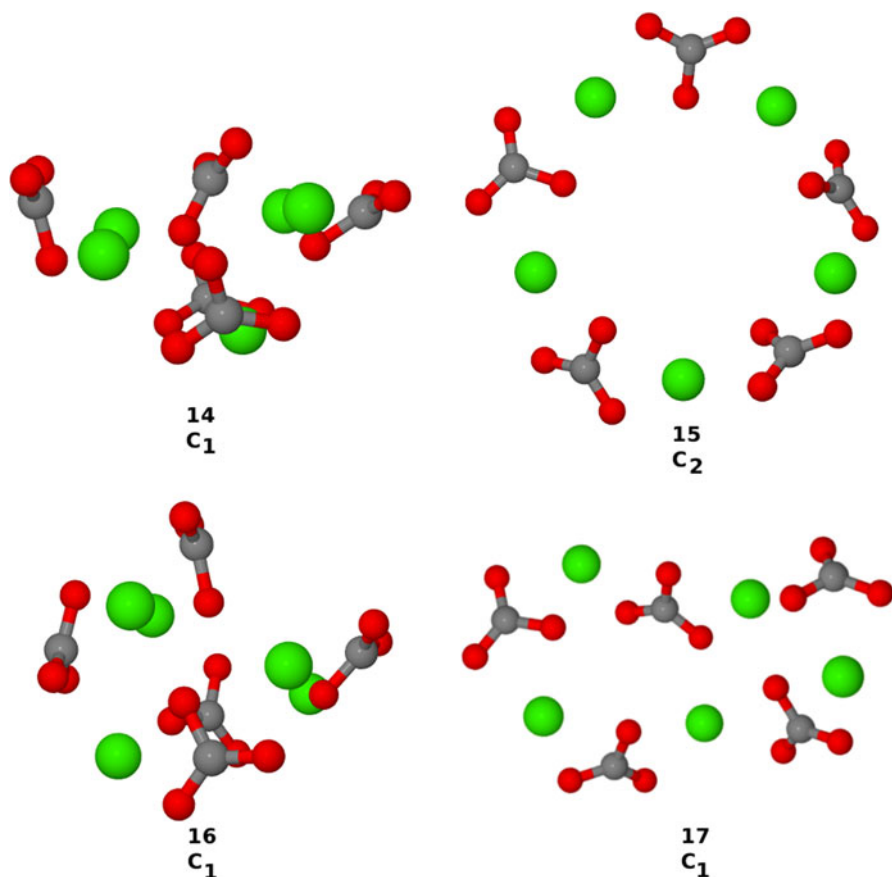
### Crystallinity

For  $n = 2$ , the global minimum is symmetric, but it does not resemble the spatial arrangement of either calcite or aragonite. The lowest RMS deviation to the crystal



**Fig. 3** Structures and symmetries of CaCO<sub>3</sub> tetramers

structure of calcite [26] was given by structure **1**, 0.538, while the lowest RMS deviation to aragonite [27] was obtained from dimer **6**: 0.822 (see Fig. 8; Table 4). We did not attempt to fit the amorphous clusters, because the calculation of the RMS deviation is completely dependent on the relative numbering of the atoms between the crystal and the cluster. As the size of the cluster grows, the number of possible numbering permutations shows a combinatorial explosion, becoming computationally intractable. From these fits, however, we can see that aggregation-based growth must incur an energetic penalty if the clusters are to become a part of a

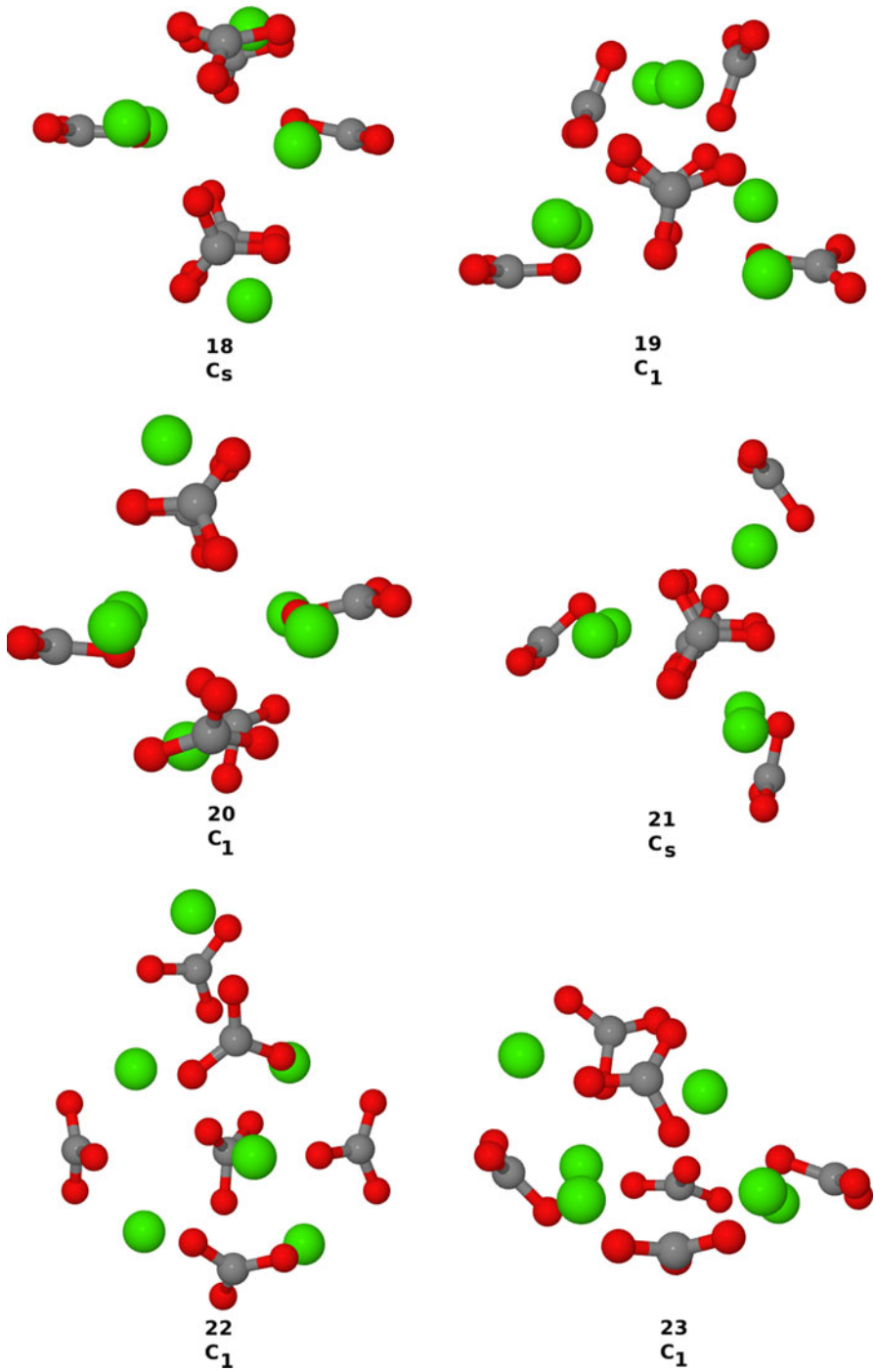


**Fig. 4** Structures and symmetry of  $\text{CaCO}_3$  pentamers

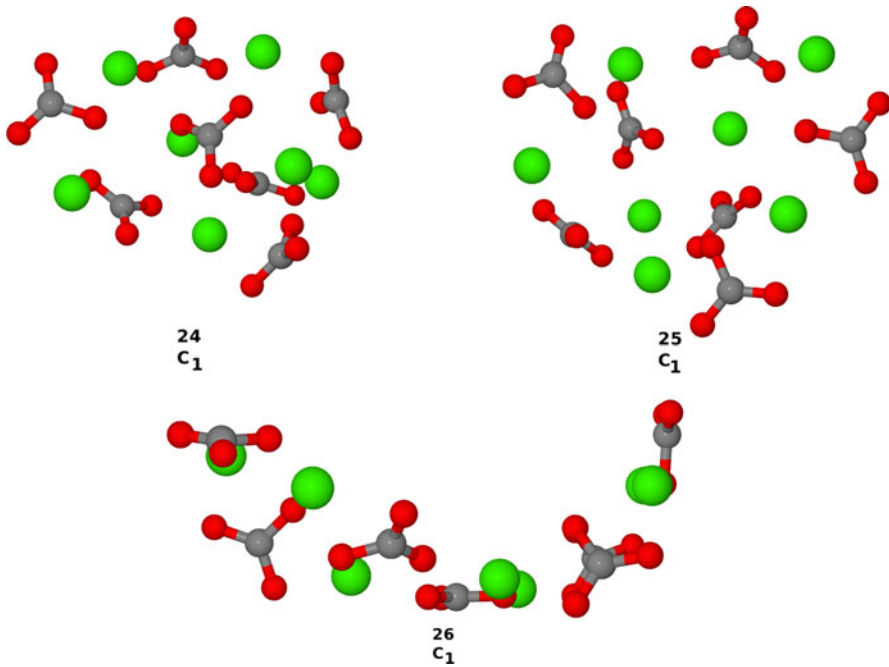
crystalline structure, due to the structural reorganization required by the fit to the crystal. On the other hand aggregation-based growth is very compatible with an amorphous precursor phase, given that little or no reorganization of the cluster is required. By way of example, we noticed that heptamer **26** resembles a trimer coalescing with a tetramer (see Fig. 9), so, by evaluating the RMSD of these clusters to the heptamer fragments we see that it requires very little structural reorganization: trimer **7** fits heptamer **26** with an RMSD of 0.168, while tetramer **9** fits heptamer **26** with an RMSD of 0.218.

### Stability

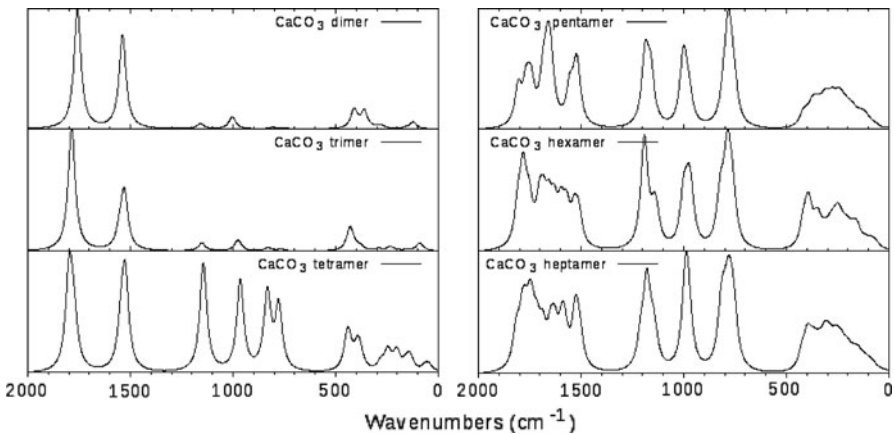
To better understand why the largest clusters take amorphous shapes, we hypothesized that amorphous clusters produce more compact structures, thus leading to a stronger interaction of charges within the cluster. To test this, we examined the cluster volume and the interatomic distances (non-covalently-bonded



**Fig. 5** Structures and symmetries of  $\text{CaCO}_3$  hexamers

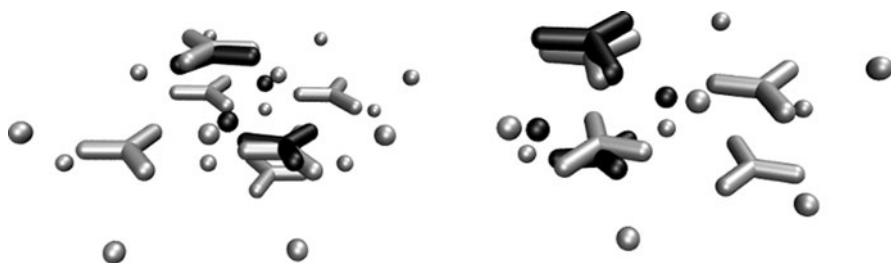


**Fig. 6** Structures and symmetries of  $\text{CaCO}_3$  heptamers



**Fig. 7** Simulated vibrational spectra for the lowest-energy clusters of  $(\text{CaCO}_3)_n$  ( $n = 2-7$ ) calculated at the HF/6-31G\* level of theory

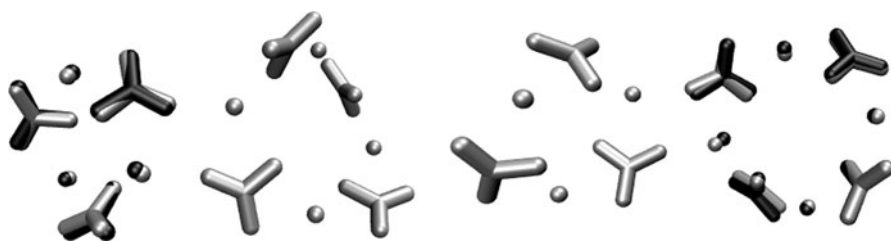
pairs  $\text{Ca}\cdots\text{O}$ ,  $\text{Ca}\cdots\text{Ca}$  and  $\text{O}\cdots\text{O}$ ) at the inflexion point, namely, when  $n$  changes from 4 to 5.  $\text{Ca}\cdots\text{C}$  and  $\text{C}\cdots\text{C}$  distances were not considered because (1) the strongest charges are located on Ca and O atoms, and (2) the carbon atoms are sterically impeded to interact by the oxygen atoms attached to them.



**Fig. 8** RMS fit of dimer 1 (*black*) to the crystal structures (*silver*) of calcite (*left*) and aragonite (*right*)

**Table 4** Root-mean-square deviations from  $\text{CaCO}_3$  dimers to crystal structures of calcite and aragonite

Dimer	RMS fit to calcite	RMS fit to aragonite
1	0.538	0.822
2	0.842	0.839
3	0.926	1.085
4	0.703	1.714
5	0.733	1.226
6	0.849	0.688

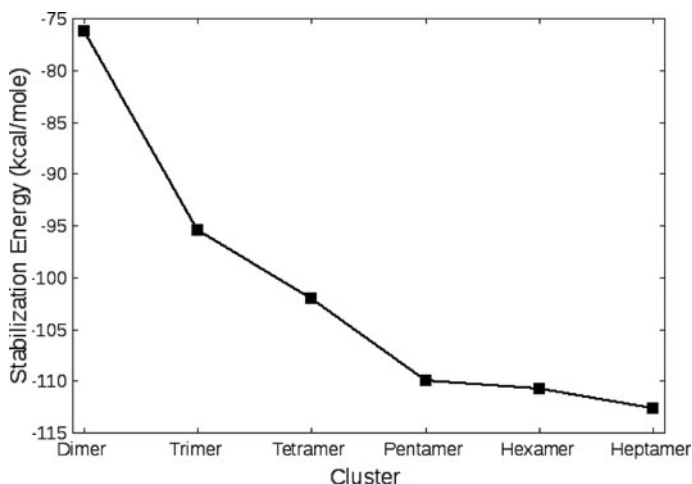


**Fig. 9** RMS fit of trimer 7 (*black on left side*) and tetramer 9 (*black on the right*) to heptamer 26 (*silver structure*)

Table 5 gathers volumes and interatomic distances for clusters **9**, **11**, **14**, and **15**. From Table 5, we can see that amorphous clusters have shorter average  $\text{Ca}\cdots\text{Ca}$  and  $\text{Ca}\cdots\text{O}$  distances, so we can consider them more compact. We do observe that amorphous clusters have a smaller volume than their symmetric counterparts, although such a small number of points precludes the obtention of a numerical correlation. In almost all cases, greater symmetry means lower stabilization energy. The extreme cases of high symmetry are tetramer **13**—with  $T_d$  point group—which is 53.54 kcal/mol less stabilized than the most stable tetramer, and dimer **6**—with  $D_{2h}$  point group—which is 47.5 kcal/mol less stable than the dimeric global minimum (see Table 3). This does not preclude high-energy amorphous clusters, such as **17**. We simply point out that high symmetry configurations, tend to lie at high-energies.

**Table 5** Cluster volumes and weighted-average interatomic distances for symmetric distances for symmetric versus amorphous  $(\text{CaCO}_3)_n$  for  $n = 4, 5$

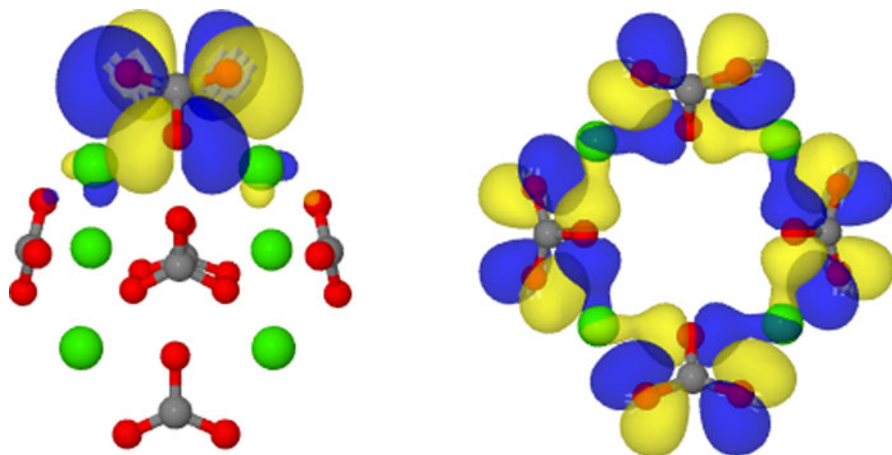
	Volume ( $\text{\AA}^3$ )	Average distance ( $\text{\AA}$ )		
		Ca...O	Ca...Ca	O...O
Tetramers				
<b>9</b> $C_{2v}$	294	5.76	5.23	5.95
<b>11</b> $C_1$	282	4.29	4.20	4.64
Pentamers				
<b>14</b> $C_1$	342	4.26	4.38	4.86
<b>15</b> $C_2$	367	6.72	6.10	6.90



**Fig. 10** Stabilization energy/monomer versus cluster size

In all cases, the lowest energy cluster also presents the greatest stabilization energy per monomer. The stabilization energy per monomer in the set of global minima increases with cluster size, and appears to reach a plateau near  $-113$  kcal/mol (see Fig. 10).

The optimization of the wavefunction for each cluster yielded molecular orbitals, such as the HOMO and the LUMO, as linear combinations (eigenvectors) of atomic orbitals. For all the clusters studied, the largest contribution to the HOMO correspond to  $2p$  atomic orbitals from the oxygen atoms. On the other hand, the largest contributions to the LUMO correspond to  $s$  atomic orbitals in calcium, such as  $3s$ ,  $4s$  and  $5s$ . Clusters with point groups  $C_1$  and  $C_s$  show molecular orbitals localized over individual carbonate ions, as in cluster **21**. The HOMO in these cases is formed by  $p$  orbitals from the oxygen atoms covalently linked to one and the same carbon atom (see Fig. 11). In the most symmetric species, like tetramer **9**, we did find orbitals delocalized over the structure of the cluster (see Fig. 11).



**Fig. 11** On the *left*, localized HOMO for hexamer **21**, point group  $C_s$ ; on the *right*, delocalized HOMO for tetramer **9**,  $C_{2v}$

Optimization of the wavefunctions also yielded the orbital energies as eigenvalues of the molecular orbitals (HOMO and LUMO among them). We used these energies to calculate the HOMO–LUMO gap of these clusters and the results are gathered in Table 6. From our calculations, the  $E_{\text{gap}}$  for monomeric CaCO<sub>3</sub> at the HF/6-31G\* level is 7.2 eV, while the experimental value of the band gap in solid calcite is 6.0 eV [28]. Examination of the values of  $E_{\text{gap}}$  in Table 6 shows no systematic tendency towards the experimental value as cluster size increases: the values for the calculated  $E_{\text{gap}}$  range from 8 to 18 eV (see Table 6), although most of the global minima have values between 10.5 and 11.6 eV, with the exception of tetramer **9** (18 eV). The larger  $E_{\text{gap}}$  found for tetramer **9** is probably due to its symmetry, which favors delocalization over the whole structure and affording extra stabilization to the occupied orbitals, thus extra destabilization to unoccupied orbitals. This extra stabilization yields a larger energy difference between HOMO and LUMO. At the MP2/6-31G\* level, the  $E_{\text{gap}}$  for the lowest-energy energy dimer, **1**, is 9.55 eV, which hints at the need to include electron correlation to better approximate the experimental value, although more complete studies—beyond the scope of this paper—are necessary before such a conclusion is warranted.

## Conclusions

Only two of the lowest-energy dimers of CaCO<sub>3</sub> resemble the crystalline structure of calcite, while all the other clusters show non-crystalline spatial arrangements. In the gas phase, amorphous (CaCO<sub>3</sub>)<sub>*n*</sub> clusters start appearing when  $n = 4$ , so no solvent effect is required for amorphous structures to arise. For  $n = 5$  and 7, all the lowest-energy clusters are amorphous. The stabilization energy appears to plateau at



**Table 6** HOMO and LUMO energies in Hartrees for the optimized clusters

	HOMO energy (Eh)	LUMO Energy (Eh)	$E_{\text{gap}}$ (eV)	
Dimers				
<b>1</b>	-0.3891	-0.0031	10.5	
<b>2</b>	-0.3884	-0.0076	10.4	
<b>3</b>	-0.3826	-0.0178	9.9	
<b>4</b>	-0.3691	-0.0181	9.6	
<b>5</b>	-0.3648	-0.0405	8.8	
<b>6</b>	-0.3787	-0.0287	9.5	
Trimers				
<b>7</b>	-0.4149	0.0130	11.6	
<b>8</b>	-0.4130	0.0120	11.6	
Tetramers				
<b>9</b>	-0.4283	0.2320	18.0	
<b>11</b>	-0.4249	0.0184	12.1	
<b>12</b>	-0.3749	-0.0232	9.6	
<b>13</b>	-0.3598	-0.0180	9.3	
<b>14</b>	-0.3690	0.0154	10.5	
Pentamers				
<b>14</b>	-0.3840	0.0101	10.7	
<b>15</b>	-0.4318	0.0137	12.1	
<b>16</b>	-0.4024	-0.0038	10.8	
<b>17</b>	-0.4065	-0.0082	10.8	
Hexamers				
<b>18</b>	-0.3977	-0.0057	10.7	
<b>19</b>	-0.3982	-0.0029	10.8	
<b>20</b>	-0.3998	-0.0130	10.5	
<b>21</b>	-0.3962	0.0231	11.4	
<b>22</b>	-0.3660	-0.0529	8.5	
<b>23</b>	-0.3844	-0.0058	10.3	
Heptamers				
HOMO–LUMO gaps in electron volts	<b>24</b>	-0.4057	0.0026	11.1
	<b>25</b>	-0.3892	0.0021	10.6
1 Eh = 27.21138386 eV (2006 CODATA recommended value)	<b>26</b>	-0.4073	0.0103	11.4

$n = 7$ , so larger clusters are expected to show little additional change in the stabilization energy per unit of  $\text{CaCO}_3$ . Amorphous clusters may have a role in aggregation-based growth.

**Acknowledgments** The authors wish to acknowledge funding from UANL through the PAICYT program (grants #CN067-09 and #CA1731-07), and from Facultad de Ciencias Químicas. One of the authors (VRG) wishes to thank Prof. T. Daniel Crawford (Virginia Tech) for a generous allocation of computer time, Prof. Laurie Gower (University of Florida) and the anonymous reviewers for useful comments on this paper.

## References

1. K. Subburaman, N. Pernodet, S. Y. Kwak, E. DiMasi, S. Ge, V. Zaitsev, X. Ba, N. L. Yang, and M. Rafailovich (2006). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 14672.
2. A. Navrotsky (2004). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101**, 12096.
3. H. Ruuska, P. Hirva, and T. A. Pakkanen (1999). *J. Phys. Chem. B* **103**, 6734.
4. J. F. Banfield, S. A. Welch, H. Zhang, T. T. Ebert, and R. L. Penn (2000). *Science* **289**, 751.
5. M. Labrenz, G. K. Druschel, T. Thomsen-Ebert, B. Gilbert, S. A. Welch, K. M. Kemner, G. A. Logan, R. E. Summons, G. D. Stasio, P. L. Bond, B. Lai, S. D. Kelly, and J. F. Banfield (2000). *Science* **290**, 1744.
6. G. Furrer, B. L. Phillips, K.-U. Ulrich, R. Pöthig, and W. H. Casey (2002). *Science* **297**, 2245.
7. L. B. Gower and D. J. Odom (2000). *J. Cryst. Growth* **210**, 719.
8. D. Quigley and P. M. Rodger (2008). *J. Chem. Phys.* **128**, 221101.
9. K. Doll, J. C. Schön, and M. Jansen (2010). *J. Chem. Phys.* **133**, 024107.
10. J. J. P. Stewart (2007). *J. Mol. Model.* **113**, 1173.
11. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, A. DiNola, and J. R. Haak (1984). *J. Chem. Phys.* **81**, 3684.
12. U. Essman, L. Perela, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, and L. G. Pedersen (1995). *J. Chem. Phys.* **103**, 8577.
13. S. F. Boys and F. Bernardi (1970). *Mol. Phys.* **19**, 553.
14. S. S. Xantheas (1996). *J. Chem. Phys.* **104**, 8821.
15. H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, and R. van Drunen (1995). *Comput. Phys. Commun.* **91**, 43.
16. E. Lindahl, B. Hess, and D. van der Spoel (2001). *J. Mol. Model.* **7**, 306.
17. B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, and E. Lindahl (2008). *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 435.
18. MOPAC2009, James J. P. Stewart (Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, 2008), <http://OpenMOPAC.net>.
19. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery (1993). *J. Comput. Chem.* **14**, 1347.
20. M. S. Gordon and M. W. Schmidt in C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria (eds.), *Theory and Applications of Computational Chemistry, The First Forty Years* (Elsevier, Amsterdam, 2005), pp. 1167–1189.
21. Jmol-a 3D Molecular Visualizer. <http://www.jmol.org>. Accessed 31 Oct 2011.
22. Persistence of Vision Pty. Ltd. Persistence of Vision Raytracer (Version 3.6) [Computer software] (2004). <http://www.povray.org/download/>. Accessed 31 Oct 2011.
23. W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, and J. Molec (1996). *Graphics* **14**, 33.
24. GNU Image Manipulation Program v.2.6.7. <http://www.gimp.org>. Accessed 31 Oct 2011.
25. C. L. Darling and H. B. Schlegel (1994). *J. Phys. Chem.* **98**, 5855.
26. E. N. Maslen, V. A. Streltsov, N. R. Streltsova, and N. Ishizawa (1995). *Acta Cryst.* **B51**, 929.
27. D. J. M. Bevan, E. Rossmanith, D. K. Mylrea, S. E. Ness, M. R. Taylor, and C. Cuff (2002). *Acta Cryst. B* **58**, 448.
28. D. R. Baer and D. L. Blanchard Jr. (1993). *Appl. Surf. Sci.* **72**, 295.

# Microsolvation and hydration enthalpies of $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ ( $n=0-16$ ) and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ( $n=0-14$ ): an *ab initio* study

Victor M. Rosas-García · Isabel del Carmen Sáenz-Tavera ·  
Verónica Janeth Rodríguez-Herrera ·  
Benjamín Raymundo Garza-Campos

Received: 15 October 2012 / Accepted: 20 November 2012  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012

**Abstract** We studied hydrated calcium oxalate and its ions at the restricted Hartree–Fock RHF/6-31G\* level of theory. Performing a configurational search seems to improve the fit of the HF/6-31G\* level to experimental data. The first solvation shell of calcium oxalate contains 13 water molecules, while the first solvation shell of oxalate ion is formed by 14 water molecules. The first solvation shell of Ca(II) is formed by six water molecules, while the second shell contains five. At 298.15 K, we estimate the asymptotic limits (infinite dilution) of the total standard enthalpies of hydration for Ca(II), oxalate ion and calcium oxalate as  $-480.78$ ,  $-302.78$  and  $-312.73$  kcal mol<sup>-1</sup>, resp. The dissociation of hydrated calcium oxalate is an endothermic process with an asymptotic limit of  $+470.84$  kcal mol<sup>-1</sup>.

**Keywords** *Ab initio* · Calcium ion · Calcium oxalate · Hydration enthalpy · Hydration shell · Oxalate ion

## Introduction

Ionic and molecular hydration is an area of very active experimental and theoretical investigation [1–7]. Knowledge about the number of solvent molecules necessary to stabilize a solute and the solvent-solvent interactions is required for understanding the dissolution process, as well as the solvation-desolvation changes involved in the interaction with biomolecules.

Calcium oxalate is of interest due to its dual participation in pathologies such as kidney stones, either as the main

constituent of the stones in the form of calcium oxalate monohydrate (COM), or as the beneficial—although less stable—calcium oxalate dihydrate (COD) which functions as a protective agent against kidney stone formation [8]. Despite its participation in biochemically and clinically interesting processes, studies of calcium oxalate hydration remain scarce.

There is great interest in understanding calcium solvation because, among other things, it is the most abundant cation in the human body [9, 10] and fulfills several roles in living systems, e.g., in metabolism control [11], muscle contraction [11, 12], clotting of blood [11, 12], cell division [12], transmission of nerve impulses [11, 13] and in building bone structure [11, 14]. At a molecular level, calcium helps to initiate events as basic as cell motility, contraction, secretion, and division [13, 15]. Calcium ion also binds to many proteins, such as calmodulin and annexins, and enables them to function [15, 16]. The binding behavior of calcium ion to carboxylate groups is similar in both small molecules and protein structures [14].

Hydration of Ca(II) has been studied experimentally by X-ray [9], blackbody infrared radiative dissociation [17], mathematical calculations from experimental gas-phase data [18] and measurements of colligative properties of water solutions of calcium salts [10]. While computationally, researchers have resorted to Car-Parrinello molecular dynamics [19, 20], classical MD, quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) MD [16, 21–28], Hartree–Fock (HF) and density functional theory (DFT) simulations [14, 23, 25, 29–35] and *ab initio* effective pair potentials [36].

Other investigators combined experimental and theoretical methods in order to determine the coordination number and geometric and energetic values for hydrated Ca(II). They have used molecular dynamics and X-ray scattering [37] or extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy (EXAFS) and large-angle X-ray scattering (LAXS) [21]. Megyes et al. [29] used X-ray diffraction and *ab initio*

V. M. Rosas-García (✉) · I. del Carmen Sáenz-Tavera ·  
V. J. Rodríguez-Herrera · B. R. Garza-Campos  
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo  
León (UANL), Ave. Pedro de Alba S/N, Ciudad Universitaria,  
San Nicolás de los Garza, N. L., Mexico 66451  
e-mail: rosas.victor@gmail.com

calculations at HF/MP2 and B3LYP levels. Peschke et al. [30, 38] used determinations of equilibrium in gas phase and ab initio calculations at DFT B3LYP/6-311+G(d, p) level and Bush et al. [31, 32] used infrared spectroscopy combined with ab initio methods. In all cases, the experimental results matched the theoretical results [21, 29–32, 37], but there is still disagreement among the reported results, with the solvation shell of Ca(II) being reported as formed by 6–9 molecules of water (see Table 1).

Regarding oxalate solvation, Wang et al. [39] in 2001, studied oxalate ion aggregates in the gas phase by X-ray

photoemission spectroscopy and later, in 2003, the same authors reproduced their experimental results by theoretical computation with density functional theory using the B3LYP functional and solvation by explicit water molecules [40]. With the same model but by molecular dynamics at RHF/6-31G\* level, Gao and Liu [41] found similar results. We did not find reports about calcium oxalate hydration.

In this work, we examine the solvation shells and energetics of hydrated calcium oxalate and its ions using ab initio methods and an explicit solvent model. As Marcus pointed out [42], no consensus exists about the best

**Table 1** Number of water molecules and Ca-O distance/Å in the first shell of hydrated Ca(II)

Number of water molecules	Ca-O distance/Å	Method	Reference
		Experimental	Computational
6		Gas phase equilibrium determination	B3LYP/6-311+G(d, p) [30]
6		IR laser action spectroscopy	B3LYP/LACVP++** [31]
6	2.39		CPMD [20]
6	2.42		B3LYP/6-311+G(d,p) [33]
6	2.51		CPMD [19]
6	2.58		RHF/6-31G* This work
7		Blackbody IR radiative dissociation	[17]
7	2.50		QM/MM [34]
7.1	2.50		MD [23]
7.2	2.437	XAFS, EXAFS, XANES	[9]
7.2–7.7	2.42–2.46		MD [16]
7.5	2.38		MD [26]
7.6	2.46		QM/MM MD HF [23]
7.7	2.48		MD [27]
7.9	2.48		QM/MM MD HF [25]
8		IR laser action spectroscopy	B3LYP/6-311++G(d, p) [32]
8	2.48	X-ray diffraction	HF, MP2 and B3LYP/6-311+G** [21]
8	2.46	EXAFS, LAXS	MD [21]
9	2.39	X-ray scattering	MD [37]
8 (between 20 °C and 30 °C)		Colligative properties	[10]
8		From experimental gas-phase data	[18]
8	2.48		B3LYP/6-311+G(2d,2p) [35]
8	2.52		RHF/6-31G* for O and H, HUZSP for Ca, MP2 [14]
8	2.41		MD [27]
8	2.51		MD [24]
8			MD [59]
8.0	2.48		QM/MM MD DFT [25]
8.1	2.51		QM/MM MD DFT [23]
8.3			MD [22]
8.6			Ab initio effective pair potential [36]
9.2			QM/MD [22]

quantum mechanical level to model ion-water interactions. We reasoned that the performance of a relatively low level of theory (HF/6-31G\*) could be improved by doing a configurational search to get closer to the global minimum enabling us to study larger species with limited computer equipment. HF/6-31G\* has the advantage of being generally applicable to many systems. In addition, popular DFT functionals such as B3LYP, describe poorly hydrogen bonding [43], or are dependent on the directionality of the H-bond [44]. Other functionals recommended for H-bonding have a larger computational requirement than HF/6-31G\*.

## Methods

### Software employed

Molecular structures were built using Ghemical [45]. Semiempirical molecular dynamics and preoptimizations employed the PM6 Hamiltonian implemented in MOPAC2009 [46]. Optimizations at the RHF/6-31G\* level of theory used GAMESS-US [47] and ORCA v.2.9 [48]. Initial configurations for the MonteCarlo-like procedure were generated with PACKMOL [49]. Atom-atom distances were determined using Jmol [50]. Images were produced using Jmol and ray-traced by POV-Ray

**Table 2** Optimized geometric parameters for  $C_2O_4^{2-}(H_2O)_n$  and  $CaC_2O_4(H_2O)_n$  using the RHF/6-31G\* level of theory. O-C-C-O dihedrals are *gauche* angles

Number of water molecules	0	1	6	12 <sup>a</sup>	14	16
$C_2O_4^{2-}(H_2O)_n$						
C-C bond length/Å	1.55	1.55	1.54	1.53(1.54)	1.53	n.d.
C-O bond length/Å	1.25	1.24	1.24	1.24	1.23	n.d.
		1.24	1.24	1.24	1.24	
		1.25	1.24	1.24	1.24	
		1.25	1.25	1.25(1.27)	1.25	
O-C-O bond angle/°	126.3	125.5	126.3	125.4	126.1	n.d.
		127.5	126.6	127.4(126.4)	127.1	
O-C-C bond angle/°	116.8	116.2	116.6	115.9	116.3	n.d.
		116.3	116.8	116.7	116.6	
		117.2	116.8	117.1	116.9	
		117.2	116.9	117.5(116.6)	117.0	
O-C-C-O dihedral angles/°	90.0 90.0	89.9 90.0	70.0	78.3	78.3 80.0	n.d.
			71.1	79.9		
$CaC_2O_4(H_2O)_n$						
C-C bond length/Å	1.59	1.58	1.54	1.53	1.56	1.54
C-O bond length/Å	1.19	1.19	1.20	1.21	1.22	1.21
	1.19	1.19	1.22	1.21	1.22	1.22
	1.30	1.30	1.28	1.27	1.26	1.27
	1.30	1.30	1.29	1.27	1.26	1.27
Ca-O <sub>oxalate</sub> bond distance/Å	2.15	2.17	2.37	2.41	2.39	2.44
	2.15	2.20	2.42	2.45	2.43	2.47
	4.13	4.16	3.93	4.10	4.17	4.11
	4.13	4.16	4.27	4.28	4.32	4.40
Ca-C distance/Å	2.97	3.00	3.02	3.11	3.11	3.12
	2.97	3.01	3.14	3.17	3.16	3.22
O-C-O bond angle/°	125.8	125.6	125.5	126.4	125.7	126.3
	125.8	126.3	128.0	126.9	127.1	127.0
O-C-C bond angle/°	114.8	114.2	109.5	111.5	113.8	112.9
	114.8	114.4	113.3	111.8	115.5	113.5
	119.4	119.3	120.7	121.4	118.7	120.1
	119.4	120.2	122.4	121.6	118.9	120.1
O-C-C-O dihedral angle/°	-0.1	-18.2	59.2	56.5	14.5	47.7
	-0.1	-17.0	68.2	64.7	15.4	52.1

<sup>a</sup> Values in parentheses are DFT results from ref. [41] for the more stable isomer

**Table 3** Comparison of average Ca-O distances, in Å, for the first hydration shell in Ca<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n=0-9

n	RHF/6-31G* <sup>a</sup>	MP2/6-311+G** <sup>b</sup>	Exp.
1	2.19	2.28	
2	2.23	2.31	
3	2.27	2.33	
4	2.33	2.35	
5	2.33	2.37	
6	2.40	2.40	
7	2.38	2.46	
8	2.38	2.48	2.48 <sup>c</sup> 2.43–2.46 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> This work, RHF/6-31G\*. <sup>b</sup> MP2/6-311+G\*\* from ref. [29]. <sup>c</sup> Ref. [30], DFT B3LYP. <sup>d</sup> Ref. [29] by X-ray diffraction, and ref [21], from EXAFS and LAXS

[51]. Cropping and color-to-grayscale transformation of the ray-traced images used GIMP v.2.6.7 [52].

#### Cluster structure optimization

We employed two general procedures, one based on molecular dynamics and the other on a MonteCarlo-like configurational search. Both methods involved building the molecular structure using Ghemical and submit to geometric optimization using the semiempirical Hamiltonian PM6 [53]. After this the methods diverged. The molecular dynamics search consisted of (a) taking the optimum semiempirical structure obtained, load it back into Ghemical and add one water molecule, (b) find the global minimum of the new structure searching by semiempirical molecular dynamics, (c) select the lowest energy structure and repeat the procedure from step (a) up to the total number of water molecules considered for each species. Each molecular dynamics run produced 1000 configurations using the dynamic reaction coordinate (DRC) facility present in MOPAC2009 and optimized the structures employing the PM6 Hamiltonian. The resulting minima were visualized to discard isomerized structures. The molecular dynamics runs were repeated until no new minima were obtained, which required a total of 25,000 structures for each cluster.

The Montecarlo-like procedure involved using PACKMOL to generate 50–100 initial configurations of water molecules around the calcium oxalate (a different random seed was used in each case).

The resulting configurations (either from PM6 DRC or from PACKMOL) were then optimized at the RHF/6-31G\* level of theory and their vibrational frequencies calculated to characterize the stationary points obtained. All the structures we kept were true minima with only real frequencies.

The global minima obtained (three structures) were also optimized and their vibrational frequencies calculated at the RI-MP2/def2-SVP level of theory

#### Determination of hydration shell structure

For each minimum obtained at the ab initio level, we determined the radial distribution function (RDF) of the water molecules using the oxygen (O<sub>w</sub>) as a reference point for each water molecule. The RDF for Ca(II) was based on Ca-O<sub>w</sub> distances; for oxalate ion and calcium oxalate, we calculated M-O<sub>w</sub> distances, where M is the geometric centroid of the molecule.

The RDF,  $g(r)$ , is defined in Eq. (1) [54].

$$g(r) = \frac{n(r)/\Delta V}{N/V}, \quad (1)$$

where  $r$  is the distance between the central point (calcium ion or M) and an O<sub>w</sub> atom,  $n(r)$  is the number of O<sub>w</sub> atoms included in the range between  $r - \Delta r/2$  and  $r + \Delta r/2$ ,  $\Delta V$  is the volume of the spherical shell,  $N$  is the total number of O<sub>w</sub> atoms and  $N/V$  is the number density of O<sub>w</sub> atoms. We calculated  $g(r)$  values every 0.4 Å and the thickness of each hydration shell was estimated as twice the radius of water [42, 55]. For each RDF we computed the running coordination number according to the formula given by Babu and Lim (Eq. 2) [3]:

$$n = 4\pi\rho \int_0^R g(r)r^2 dr. \quad (2)$$

#### Energy calculations and corrections

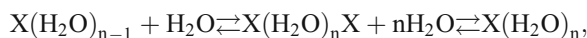
All the Hartree–Fock energies were computed at 298.15 K and corrected for zero-point energy (ZPE). Enthalpy values were calculated by adding the thermal corrections reported in the thermochemical analysis section to the ZPE-corrected total energy [56, 57].

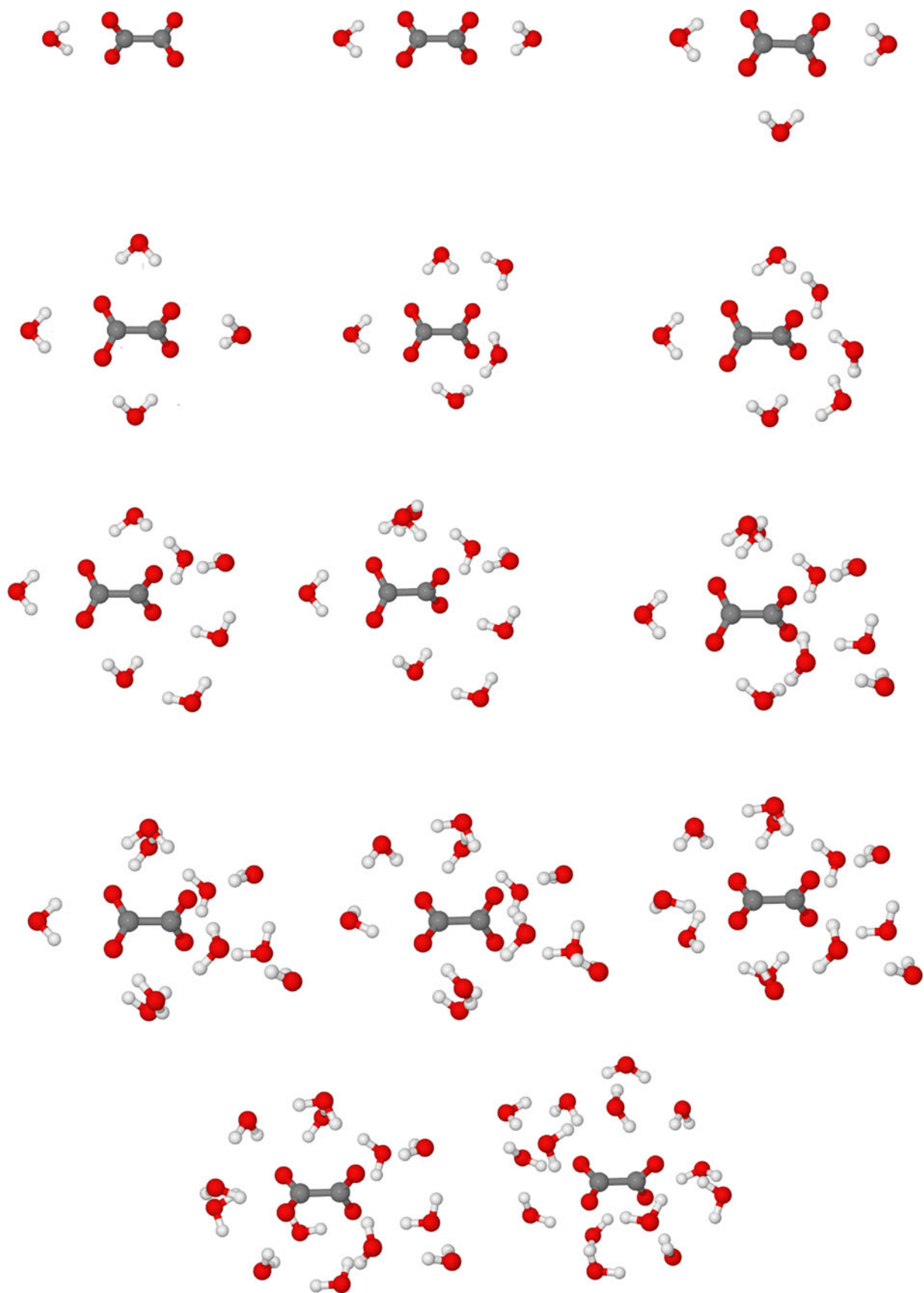
Total ( $\Delta_{hyd}H^\circ$ ) and differential (successive) ( $\Delta_{diff}H^\circ$ ) standard hydration enthalpies were calculated by Eqs. (3) and (4) respectively, for the processes shown in Scheme I,

$$\Delta_{diff}H^\circ = H^\circ X(H_2O)_n - (H^\circ X(H_2O)_{n-1} + H^\circ H_2O) \quad (3)$$

$$\Delta_{hyd}H^\circ = H^\circ X(H_2O)_n - (H^\circ X + nH^\circ H_2O). \quad (4)$$

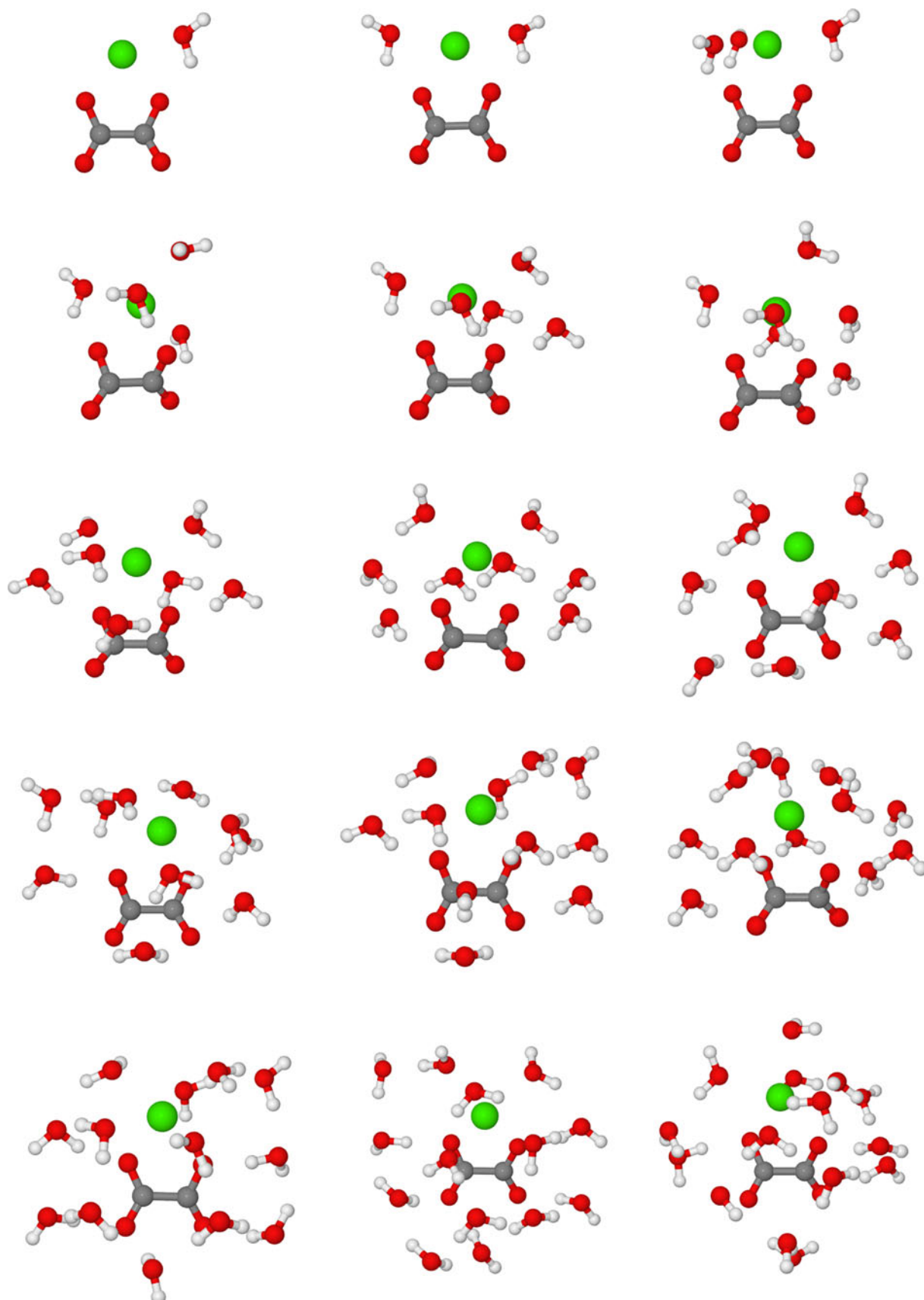
#### Scheme I





**Fig. 1** Optimized geometries for  $C_2O_4^{2-}(H_2O)_n$  using RHF/6-31G\* level of theory,  $n=0-14$





**Fig. 2** Optimized geometries for  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$  using RHF/6-31G\* level of theory,  $n=0-16$

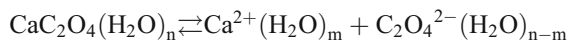


where  $X = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  and  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $n=0-14$  for calcium ion, 0–14 for oxalate ion, and 0–16 for calcium oxalate.

The step-wise binding electronic energy ( $\Delta_{\text{step}}E$ ) was calculated using Eq. (5).

$$\Delta_{\text{step}}E = E \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n - (E \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + E \text{H}_2\text{O}). \quad (5)$$

For the process shown in Scheme II,  
Scheme II



$$\text{where} \quad \begin{cases} n \leq 9; & m = n \\ n > 9; & m = 9 \end{cases},$$

where  $n=1-16$ . The choice of values for  $m$  is based on Woon and Dunning [58], who have shown that water preferentially solvates the cation over the anion when adding water molecules, so the first nine water molecules were used to

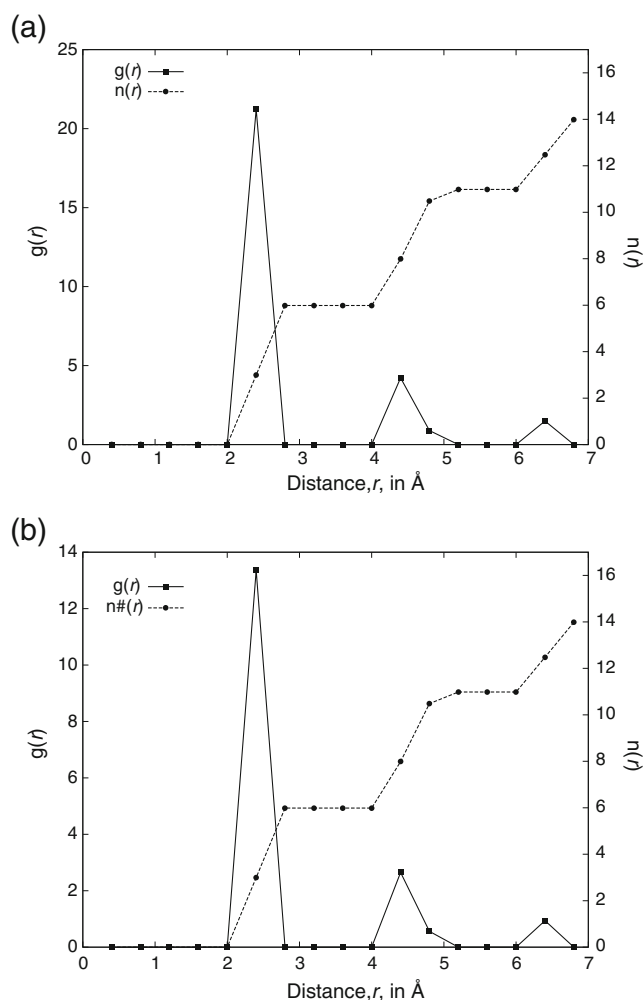
solvate the  $\text{Ca}(\text{II})$ . Dissociation enthalpies ( $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$ ) were calculated by Eq. (6),

$$\Delta_{\text{diss}}H^\circ = H^\circ_{\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_m} + H^\circ_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n-m}} - H^\circ_{\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n} \quad (6)$$

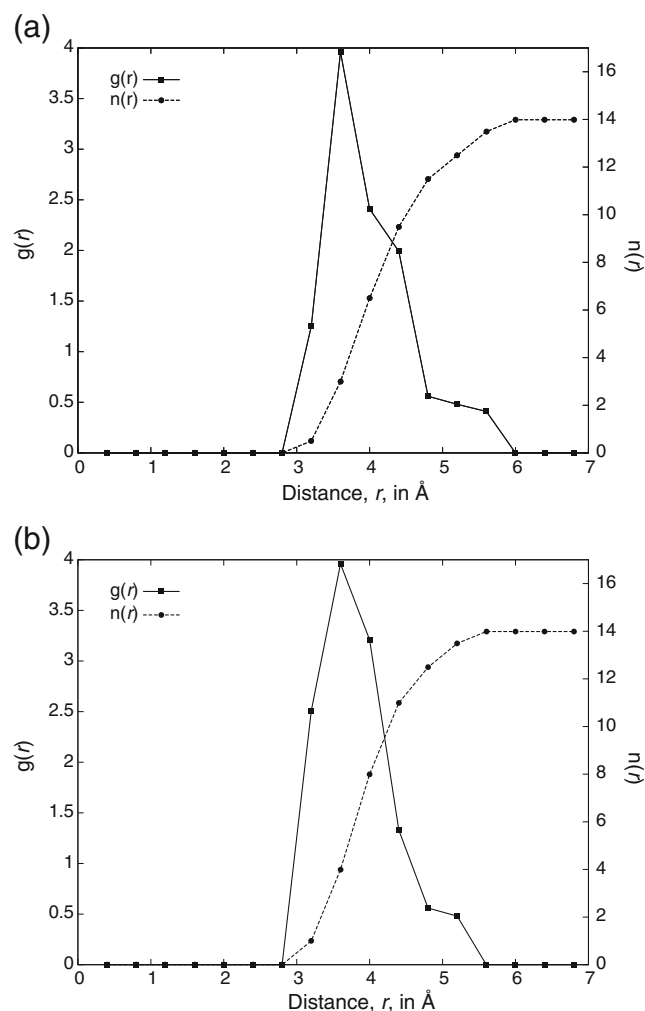
## Results and discussion

### Structures of solvated species and solvation shells

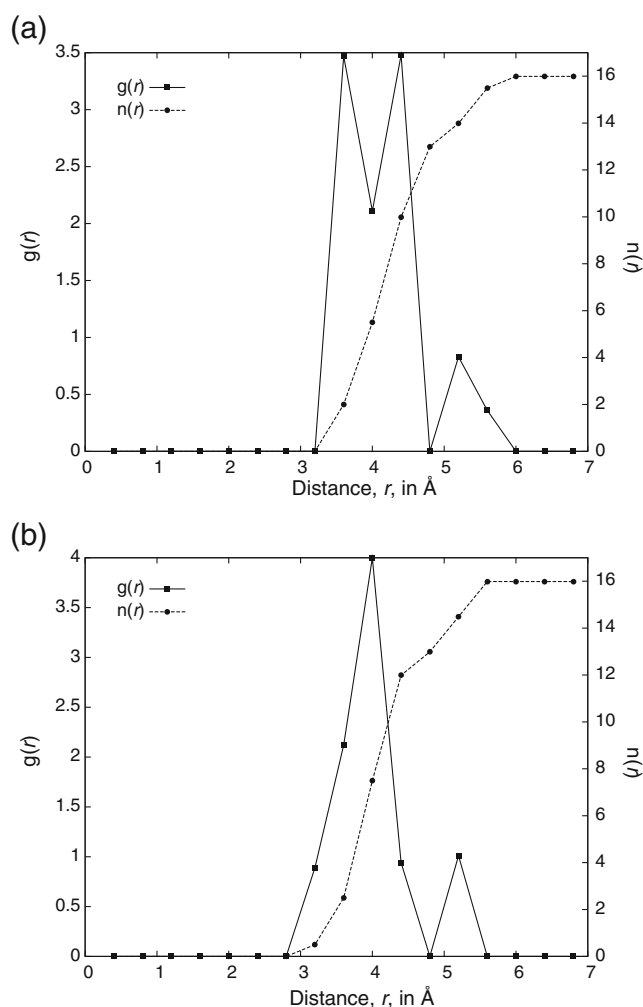
In calcium oxalate, the C-C bond starts abnormally long in the gas phase (1.59 Å) and this monotonically approaches a more common length, 1.55 Å, upon addition of water molecules. We attribute the stretched bond with no water molecules to coulombic repulsion of the negative charges on the oxygens. C-O bond distances are consistently longer on the oxygens closer to the calcium ion, an effect we attribute to



**Fig. 3** Radial distribution function and running coordination number for  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{14}$  at **a** HF/6-31G\* level of theory, and **b** RI-MP2/def2-SVP level of theory



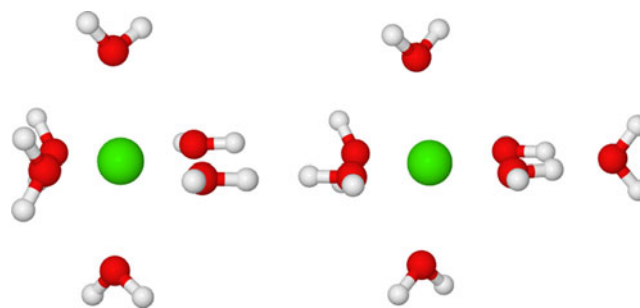
**Fig. 4** Radial distribution function and running coordination number for  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{14}$  at **a** HF/6-31G\* level of theory, and **b** RI-MP2/def2-SVP level of theory



**Fig. 5** Radial distribution function and running coordination number for  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}$  at **a** HF/6-31G\* level of theory, and **b** RI-MP2/def2-SVP level of theory

the electrostatic attraction between the positively charged calcium and the partially negative oxygen atoms. Solvation reduces the C-O bond length, but not enough to equal the C-O bond lengths of the distal oxygens.

As expected, solvation somewhat pulls the calcium away from the oxalate, as seen in the Ca-C and the Ca-O<sub>oxalate</sub> distances in Table 2. The O-C-C angles also show asymmetry



**Fig. 6** Optimized geometries for  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$  y  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_7$  using RHF/6-31G\* level of theory

similar to the C-O bonds: the angles closer to the calcium are more acute than the distal ones, but solvation does not seem to reduce the asymmetry as more water molecules are added.

From Table 2, the most remarkable results are the variations in the O-C-C-O dihedral angle in both oxalate ion and calcium oxalate. In anionic oxalate—starting from the gas phase result of  $90^\circ$ —solvation partially reduces the repulsion between the negative charges so the final dihedral angle is  $78.3^\circ$ . Calcium oxalate starts with a flat O-C-C-O angle ( $-0.1^\circ$ ) that reaches a maximum of  $59.2^\circ$  with 6 water molecules, and then slowly becomes flatter, reaching a minimum of approximately  $15^\circ$  with 14 water molecules to later get back to  $50^\circ$  with 16. The oxalate in unsolvated calcium oxalate is completely flat, but as solvation progresses, both carbons are slightly pyramidalized, as shown by the differing dihedrals reported in Table 2.

From Table 3, we observe that HF/6-31G\* consistently yields shorter distances than MP2/6-311+G\*\*. This is to be expected, due to the lack of dynamic electron correlation in HF, and the smaller basis set we used. The average unsigned error of HF vs MP2 is 2.61 %, while the error in HF compared to the only point with experimental validation is equal to or less than 4.05 %. The nice agreement between HF and MP2 when  $n=6$  is most likely due to a fortuitous cancellation of errors.

The solvated oxalate anion shows an unsymmetrical distribution of the water molecules. When  $n=4$ , instead of a

**Table 4** Number of hydrogen bonds for  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$  and  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12 <sup>a</sup>	13	14	16
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$															
Number of oxalate-water H-bonds	2	4	6	7	8	9	9	10	11	12	11	12(12)	13	12	n.d.
Number of water-water H-bonds	0	0	0	0	2	3	5	6	7	8	10	11(12)	13	16	n.d.
$\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$															
Number of oxalate-water H-bonds	1	2	3	3	3	5	4	6	6	6	6	5	6	6	8
Number of water-water H-bonds	0	0	0	1	2	3	5	6	7	10	11	12	15	17	17

<sup>a</sup> Value in parenthesis from ref. [40], the more stable isomer

**Table 5** Total hydration enthalpies ( $\Delta_{\text{hyd}}H$ ) at the RHF/6-31G\* level, in kcal mol<sup>-1</sup> at 298.15 K, for  $X + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons X(\text{H}_2\text{O})_n$  when  $X = \text{Ca(II)}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  or  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ 

$n$	Ca(II)	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4$
1	-53.13 (-55.0) <sup>a</sup>	-27.08	-28.59
2	-100.93 (-103.1) <sup>a</sup>	-51.80	-55.89
3	-143.44 (-146.2) <sup>a</sup>	-72.24	-78.72
4	-180.88 (-183.7) <sup>a</sup>	-91.49	-95.36
5	-210.47 (-213.8) <sup>a</sup>	-101.73	-111.67
6	-235.77 (-241.0) <sup>a</sup>	-116.58	-126.53
7	-254.14	-130.78	-139.29
8	-271.81	-143.56	-153.16
9	-286.23	-154.63	-160.99
10	-299.39	-165.95	-172.83
11	-309.86	-174.44	-183.51
12	-321.59	-183.25	-190.75
13	-332.51	-192.76	-198.88
14	-341.66	-199.83	-205.48
15	n.d.	n.d.	-214.70
16	n.d.	n.d.	-218.41

<sup>a</sup> from ref. [59]

$C_4$ -symmetric distribution of the water molecules—H-bonded to the oxalate—one of the water molecules forms a H-bond to another water molecule (see Fig. 1). In the formation of the solvation shell of calcium oxalate, the governing factor is coordination of the water molecules. We observe a lopsided solvation shell (see Fig. 2), that we interpret as calcium more strongly coordinating the water molecules than the oxalate because of the highest charge density on calcium.

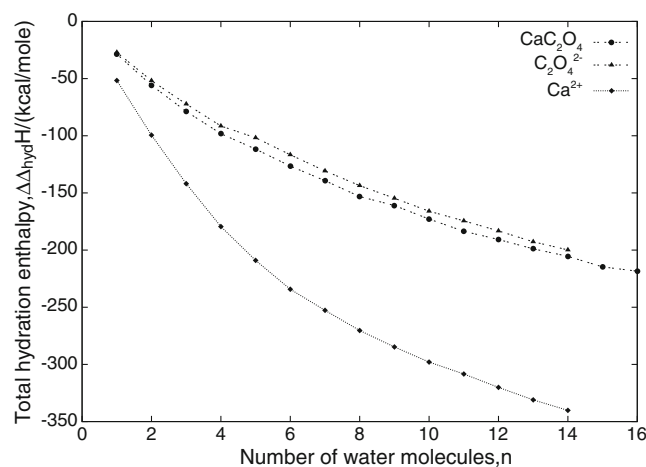
Figure 3, shows that the running coordination number has one clear plateau at six molecules of water, and there is another, less well defined, plateau between ten and 11 water molecules. According to  $g(r)$ , the first solvation shell is located up to 2.8 Å, while the second solvation shell reaches until 5.7 Å.

Figure 4 indicates that the first solvation shell of the oxalate ion is reaches out to 6.3 Å and includes 14 water molecules. According to Fig. 5, the first solvation shell of calcium oxalate contains 13 water molecules, and is located out to 6.0 Å of the geometric centroid of the calcium oxalate ion pair.

**Table 6** Best-fit parameters for hydration enthalpies in the equation

$$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ = \frac{a}{(n+3)^2} + \frac{b}{n+3} + c$$

	$a$	$b$	$c$	$R^2$	Standard error of $c$
Ca(II)	-3724.68	2648.57	-480.78	0.9998	2.31
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-3941.09	2070.95	-302.79	0.9944	7.21
$\text{CaC}_2\text{O}_4$	-3814.57	2072.55	-312.73	0.9958	5.51

**Fig. 7** Total hydration enthalpies, at 298.15 K, for calcium oxalate and its ions with  $n$  water molecules at the HF/6-31G\* level of theory

The coordination number of hydrated Ca(II) is subject to considerable controversy, with reports covering all the range of (even non-integer) values from six to nine. Our RDF plots show that Ca(II) coordinates to six water molecules (Fig. 3), while the oxalate ion completes its first solvation shell with 14 molecules of water (Fig. 4), being directly H-bonded to 12 of them. Calcium oxalate completes its first solvation shell with 13 water molecules (Fig. 5). Calcium oxalate seems to hold fewer water molecules because of its neutral character, as opposed to the negatively charged oxalate ion. This should also have an effect on the hydration energies.

*How do hydrogen bonds help stabilize the solvation shells?* In Ca(II), hydrogen bonding starts only after the first solvation shell is complete (see Table 4 and Fig. 6). Figure 6 shows that the seventh water molecule is not directly coordinated to the calcium, so we can consider it part of the second solvation shell. In oxalate ion, the large negative charges promote H-bonding from the water molecules. Water-water H-bonding starts when there are five water molecules, and the inter-water H-bonds steadily increase up to 16, for the largest structure we examined ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{14}$ ). The number of oxalate-water H-bonds is always larger than the number of water-water H-bonds, except for the case with 14 water molecules. This might indicate the point where cooperativity among the water-water H-bonds yields a larger energetic advantage over oxalate-water H-bonding, in

spite of the large negative charges on the oxalate oxygens. In calcium oxalate we observe a weaker tendency to form oxalate-water H-bonds, at least partly because the oxalate charge is neutralized by the positive charge on the calcium, however, the water-water H-bonds follow a pattern very similar to that in the oxalate anion.

### Hydration energies

Our hydration energies for Ca(II) (see Table 5) approach the values calculated by Webb [59] with an absolute error of less than 3.4 %. For the other species, we lack values for comparison.

The data in Table 5 were fit to a function of form  $\Delta_{hyd}H^\circ = \frac{a}{(n+3)^2} + \frac{b}{n+3} + c$ , where  $n$  is the number of water molecules, and  $a$ ,  $b$ , and  $c$  are empirical parameters resulting from the fit (see Table 6). The term  $n+3$  was chosen because it yielded the smallest standard error for the  $c$  parameter of Ca(II). Graphically,  $c$  is the asymptote of the function on the ordinate axis, and we interpret it as the limiting value—at infinite dilution—of the hydration enthalpy (in kcal mol<sup>-1</sup>, shown in Fig. 7). From the fit, when  $n \rightarrow \infty$ , the enthalpies of hydration approach -480.78 kcal mol<sup>-1</sup> for Ca(II), -302.79 kcal mol<sup>-1</sup> for the oxalate ion, and -312.73 kcal mol<sup>-1</sup> for calcium oxalate. As the hydration energies approach an asymptotic limit, it is expected that their differential enthalpies will monotonically be less negative, as the number of water molecules increases. Table 7 agrees with this reasoning, showing that the differential gain upon addition of a water molecule is reduced with each

**Table 7** Differential hydration enthalpies,  $\Delta_{diff}H^\circ$ , (kcal mol<sup>-1</sup>) for  $X(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightleftharpoons X(H_2O)_n$

$n$	Previous work on solvated Ca <sup>2+</sup>			RHF/6-31G <sup>d</sup>		
	MP2(FULL)/HUZSP*(p,d) <sup>a</sup>	Blackbody infrared radiative dissociation (BIRD) <sup>b</sup>	Ion-chamber <sup>c</sup> mass spectrometry	Ca <sup>2+</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1	-56.1			-53.13	-27.08	-28.59
2	-51.6			-47.80	-24.71	-27.30
3	-47.9			-42.50	-20.44	-22.83
4	-42.7			-37.44	-19.26	-19.47
5	-34.2	-26.7		-29.59	-10.23	-13.48
6	-31.8	-22.0	-25.3	-25.30	-14.85	-14.86
7	-21.4	-16.8	-16.9	-18.38	-14.20	-12.76
8	-20.3		-16.1	-17.66	-12.78	-13.87
9	-13.7		-15.3	-14.42	-11.07	-7.83
10			-14.5	-13.16	-11.32	-11.84
11			-13.3	-10.46	-8.49	-10.69
12			-13.0	-11.73	-8.81	-7.23
13			-12.4	-10.92	-9.51	-8.14
14			-11.9	-9.16	-7.07	-6.59

<sup>a</sup>MP2(FULL)/HUZSP\*(p,d)/RHF/HUZSP\*(p) from ref. [14]

<sup>b</sup>B3LYP/LACVP\*\* from ref. [17]

<sup>c</sup>Mass spectrometry ion chamber results from ref. [38]

<sup>d</sup>This work

**Table 8** Stepwise water-binding electronic energies ( $\Delta_{step}E$ ) at the RHF/6-31G\* level, in kcal mol<sup>-1</sup>, for CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub> and Ca<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub> clusters, calculated according to the equation  $\Delta_{step}E = E X(H_2O)_n - (E X(H_2O)_{n-1} + E H_2O)$

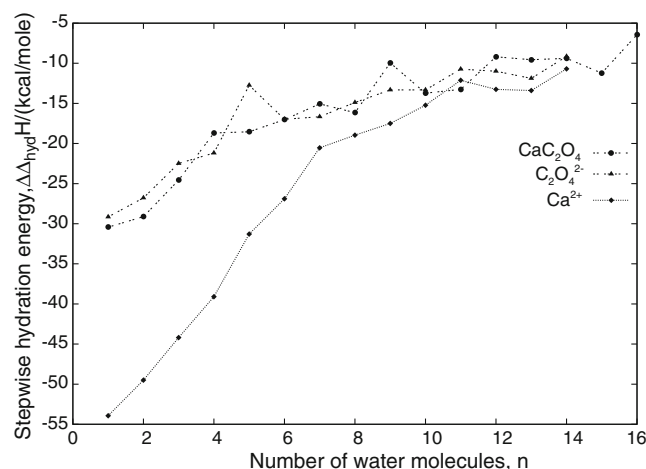
$n$	Ca <sup>2+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub><i>n</i></sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub><i>n</i></sub>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub><i>n</i></sub>
1	-53.94 (-56.90) <sup>a</sup>	-29.15	-30.43
2	-49.50 (-47.50) <sup>a</sup>	-26.78	-29.12
3	-44.20 (-42.00) <sup>a</sup>	-22.48	-24.56
4	-39.10 (-35.60) <sup>a</sup>	-21.19	-18.69
5	-31.29 (-27.70) <sup>a</sup>	-12.74	-18.54
6	-26.89 (-24.70) <sup>a</sup>	-16.98 (-15.7) <sup>b</sup>	-17.02
7	-20.54 (-13.80) <sup>a</sup>	-16.66 (-15.6) <sup>b</sup>	-15.06
8	-18.96 (-8.80) <sup>a</sup>	-14.89 (-15.3) <sup>b</sup>	-16.16
9	-17.50	-13.32 (-13.4) <sup>b</sup>	-9.95
10	-15.23	-13.32 (-12.7) <sup>b</sup>	-13.73
11	-12.12	-10.73 (-16.1) <sup>b</sup>	-13.25
12	-13.25	-10.99 (-13.2) <sup>b</sup>	-9.19
13	-13.40	-11.88	-9.56
14	-10.70	-9.15	-9.38
15	n.d.	n.d.	-11.23
16	n.d.	n.d.	-6.44

<sup>a</sup>Results at B3LYP/aug-cc-pVDZ//B3LYP/6-31+G\*\* level from ref. [41]

<sup>b</sup>Results at B3LYP/6-311+G(2d,2p)//B3LYP/LANL2DZ level from ref. [35].

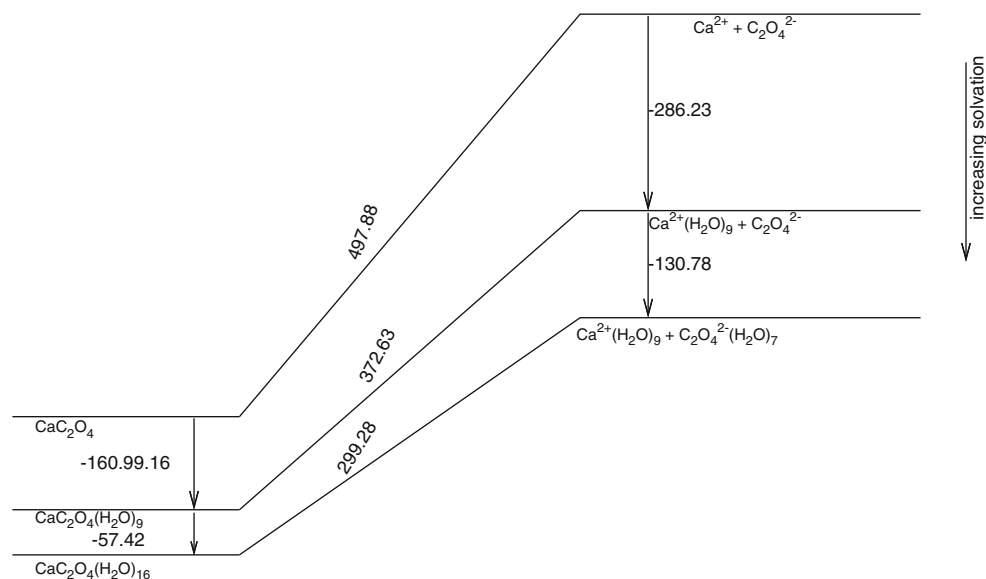
new molecule added. It also shows that our results, despite not including dynamic correlation, are close to the experimental results. We attribute this better agreement to the configurational search performed on the solvation shells.

Table 8 and Fig. 8 shows the diminishing contribution to the binding electronic energy after the addition of another water molecule. Although at first sight the numbers may appear to vary monotonically, the variation is somewhat



**Fig. 8** Stepwise hydration energies, 298.15 K, for calcium oxalate and its ions with  $n$  water molecules at the HF/6-31G\* level of theory

**Fig. 9** Dissociation enthalpies for  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_m + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{n-m}$  clusters,  $n=0-16$ , 298.15 K



irregular, probably due to the structural rearrangement required to minimize the energy after the addition of a water molecule. The variation resembles only qualitatively that of the differential enthalpies.

Figure 9 depicts the trends for the dissociation of  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$  complexes, as  $n$  increases. The energetic cost of separating the ions of  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  is  $497.88 \text{ kcal mol}^{-1}$ . When nine molecules of water are added the ions are stabilized by  $-372.63 \text{ kcal mol}^{-1}$  but the  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  is stabilized by  $-160.99 \text{ kcal mol}^{-1}$ . As we continue adding water molecules, when we reach 16, the energetic cost of separating the (now solvated) ions is still  $-299.28 \text{ kcal mol}^{-1}$ . So it appears likely that energetic stabilization due to solvation of the ions is never large enough to make the solvated dissociated ions more stable than solvated  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . The asymptotic behavior determined from our fits is consistent with this: the largest enthalpy of hydration ( $-480.78 \text{ kcal mol}^{-1}$  for Ca(II)) is still not enough to overcome the  $-497.88 \text{ kcal mol}^{-1}$

energetic penalty incurred by the dissociation to the bare ions, so no amount of solvation can stabilize the ions to make them lower in energy than solvated  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , so, the dissociation reaction under solvation will be displaced toward the undissociated solvated calcium oxalate. This is consistent with the low  $K_{sp}$  that this salt presents, as the energetics justify the formation of a very small amount of solvated ions.

The easier dissociation promoted by solvation leads us to examine the evolution of the average distance between the Ca(II) and the oxalate ion (actually, its geometric centroid, designated by M). By a simple reasoning, we could expect that—as water molecules were added—the greater charge screening due to solvation would weaken the electrostatic attraction and so the Ca...M distance would steadily increase. Table 9 shows the change in average distance between calcium and M as water molecules are added. The values start at  $2.81 \text{ \AA}$  when  $n=0$ , and end at  $3.05 \text{ \AA}$  when  $n=16$ , but instead of observing a monotonic increase in the distance, we observe a complex interplay between the O-C-C-O dihedral angle and the Ca...M distance. Reductions in Ca...M distance are always associated to a larger O-C-C-O dihedral angle (e.g.,  $n=3 \rightarrow 4$ ,  $n=6 \rightarrow 7$  and  $n=15 \rightarrow 16$ ), although the converse is not true.

**Table 9** Ca...M distance, in  $\text{\AA}$ , for  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ , ( $n=0$  to 16). M is the centroid of the oxalate ion. O-C-C-O dihedral angle uses the oxygens closest to the Ca(II) and is expressed as absolute value

n	Distance/ $\text{\AA}$	O-C-C-O dihedral/ $^\circ$	n	Distance/ $\text{\AA}$	O-C-C-O dihedral/ $^\circ$
0	2.81	0.1	9	2.92	22.4
1	2.85	17.0	10	2.96	31.3
2	2.88	28.0	11	3.01	27.8
3	2.95	22.1	12	2.99	56.5
4	2.79	57.1	13	3.04	14.0
5	2.91	48.9	14	3.00	14.5
6	2.92	59.2	15	3.05	32.9
7	2.85	66.4	16	3.03	47.7
8	2.87	65.0			

## Conclusions

The determination of the global minimum geometry seems necessary to get reliable results. Ab initio RHF/6-31G\* calculations on geometries obtained by semiempirical molecular dynamics allowed simulation of hydration of Ca(II) within 98 % of the known experimental values, e.g., our Ca-O average distance for  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ ,  $2.58 \text{ \AA}$ , differs 4 % from the  $2.48 \text{ \AA}$  previously obtained by X-ray diffraction. When



combined with a configurational search, the HF/6-31G\* level of theory finds that the first solvation shells of Ca(II),  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  and  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  are formed by 6, 14 and 13 water molecules, respectively. The second solvation shell of Ca(II) is made up by another five water molecules.

In calcium oxalate, as the number of water molecules grows toward the first solvation shell, the average Ca-oxalate distance increases concomitantly although not regularly, because the oxalate is able to redistribute its charge density through conformational flexibility.

Once the first solvation shell is formed, reaching the  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$  cluster, the addition of water molecules toward the second hydration shell does not seem to affect the Ca-O distances in the first shell, while water-water H-bond formation is observed starting with seven water molecules.

H-bonding in the solvation shell of both oxalate and calcium oxalate is preferentially toward the negatively charged oxygens, and water-water H-bonding starts until  $n=5$ . Because of its partially neutralized negative charge, the oxalate in calcium oxalate forms fewer hydrogen bonds with water, compared with oxalate by itself.

The dissociation of  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$  into solvated ions is always endothermic for  $n=1$ –16, which is consistent with the reported experimental heat of solution. The total standard solvation enthalpies approach asymptotic limits of  $-480.78 \text{ kcal mol}^{-1}$  for Ca(II),  $-302.79 \text{ kcal mol}^{-1}$  for oxalate ion and  $-312.73 \text{ kcal mol}^{-1}$  for calcium oxalate.

**Acknowledgments** The authors wish to acknowledge funding from Universidad Autónoma de Nuevo León through the Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (PAICyT) program (grants #CN067-09 and #CA1731-07), and from Facultad de Ciencias Químicas.

## References

- Hinton JF, Amis ES (1971) Solvation numbers of ions. *Chem Rev* 71:627–674
- Ohtaki H, Radnai T (1993) Structure and dynamics of hydrated ions. *Chem Rev* 93:1157–1204
- Babu CS, Lim C (1999) Theory of ionic hydration: insights from molecular dynamics simulations and experiment. *J Phys Chem B* 103:7958–7968
- Pal SK, Zewail AH (2004) Dynamics of water in biological recognition. *Chem Rev* 104:2099–2124
- Bagchi B (2005) Water dynamics in the hydration layer around proteins and micelles. *Chem Rev* 105:3197–3219
- Ball P (2007) Water as an active constituent in cell biology. *Chem Rev* 108:74–108
- Bakker HJ (2008) Structural dynamics of aqueous salt solutions. *Chem Rev* 108:1456–1473
- Wesson JA, Ward MD (2007) Pathological biomineralization of kidney stones. *Elements* 3:415–421
- Fulton JL, Heald SM, Badyal YS, Simonson JM (2003) Understanding the effects of concentration on the solvation structure of  $\text{Ca}^{2+}$  in Aqueous solution. I: the perspective on local structure from EXAFS and XANES. *J Phys Chem A* 107:4688–4696
- Zavitsas AA (2005) Aqueous solutions of calcium ions: hydration numbers and the effect of temperature. *J Phys Chem B* 109:20636–20640
- Bendich A, Zilberboim R (2008) Calcium: chemistry and biology. ACS Symp. Ser, USA
- Frausto da Silva JJ, Williams RP (1991) The biological chemistry of the elements. Oxford University Press, Oxford
- Clapham DE (1995) Calcium signaling. *Cell* 80:259–268
- Katz AK, Glusker JP, Beebe SA, Bock CW (1996) Calcium ion coordination: a comparison with that of beryllium, magnesium, and zinc. *J Am Chem Soc* 118:5752–5763
- Clapham DE (2007) Calcium signaling. *Cell* 131:1047–1058
- Piquemal JP, Perera L, Cisneros GA, Ren P, Pedersen LG, Darden TA (2006) Towards accurate solvation dynamics of divalent cations in water using the polarizable amoeba force field: from energetics to structure. *J Chem Phys* 125:054511
- Rodriguez-Cruz SE, Jockusch RA, Williams ER (1999) Hydration energies and structures of alkaline earth metal ions,  $\text{M}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=5$ –7,  $\text{M}=\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ , and  $\text{Ba}$ . *J Am Chem Soc* 121:8898–8906
- Rais J, Okada T (2008) Quantized hydration energies of ions and structure of hydration shell from the experimental gas-phase data. *J Phys Chem B* 112:5393–5402
- Bakó I, Hutter J, Pálinkás G (2002) Car–Parrinello molecular dynamics simulation of the hydrated calcium ion. *J Chem Phys* 117:9838
- Todorova T, Hünenberger PH, Hutter J (2008) Car–Parrinello molecular dynamics simulations of  $\text{CaCl}_2$  Aqueous solutions. *J Chem Theory Comp* 4:779–789
- Jalilehvand F, Spångberg D, Lindqvist-Reis P, Hermansson K, Persson I, Sandström M (2001) Hydration of the calcium ion. An EXAFS, large-angle X-ray scattering, and molecular dynamics simulation study. *J Am Chem Soc* 123:431–441
- Tongraar A, Liedl KR, Rode BM (1997) Solvation of  $\text{Ca}^{2+}$  in water studied by Born–Oppenheimer Ab Initio QM/MM dynamics. *J Phys Chem A* 101:6299–6309
- Schwenk CF, Loeffler HH, Rode RM (2001) Molecular dynamics simulations of  $\text{Ca}^{2+}$  in Water: comparison of a classical simulation including three-body corrections and Born–Oppenheimer ab initio and density functional theory quantum mechanical/molecular mechanics simulations. *J Chem Phys* 115:10808
- Kerisit S, Parker SC (2004) Free energy of adsorption of water and metal ions on the 101 h4 Calcite surface. *J Am Chem Soc* 126:10152–10161
- Schwenk CF, Rode BM (2004) Ab initio QM/MM MD simulations of the hydrated  $\text{Ca}^{2+}$  Ion. *Pure App Chem* 76:37–47
- Larentzos JP, Criscenti LJ (2008) A Molecular dynamics study of alkaline earth metal–chloride complexation in aqueous solution. *J Phys Chem B* 112:14243–14250
- Li X, Tu Y, Tian H, Ågren H (2010) Computer simulations of aqua metal ions for accurate reproduction of hydration free energies and structures. *J Chem Phys* 132:104505
- Hamm LM, Wallace AF, Dove PM (2010) Molecular dynamics of ion hydration in the presence of small carboxylated molecules and implications for calcification. *J Phys Chem B* 114:10488–10495
- Megyes T, Grósz T, Radnai T, Bakó I, Pálinkás G (2004) Solvation of calcium ion in polar solvents: an X-ray diffraction and ab initio study. *J Phys Chem A* 108:7261–7271
- Peschke M, Blades AT, Kebarle P (2000) Binding energies for doubly-charged ions  $\text{M}^{2+}=\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  with the ligands  $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$ , acetone and N-methylacetamide in complexes  $\text{M}$  for  $n=1$  to 7 from gas phase equilibria determinations and theoretical calculations. *J Am Chem Soc* 122:10440–10449
- Bush MF, Saykally RJ, Williams ER (2007) Hydration of the calcium dication: direct evidence for second shell formation from infrared spectroscopy. *ChemPhysChem* 8:2245–2253

32. Bush MF, Saykally RJ, Williams ER (2008) Infrared action spectra of  $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{11-69}$  exhibit spectral signatures for condensed-phase structures with increasing cluster size. *J Am Chem Soc* 130:15482–15489
33. Lei XL, Pan BC (2010) Structures, stability, vibration entropy and IR spectra of hydrated calcium ion clusters  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  ( $n=1-20, 27$ ): a systematic investigation by density functional theory. *J Phys Chem A* 114:7595–7603
34. Tofteberg T, Öhrn A, Karlström G (2006) Combined quantum chemical statistical mechanical simulations of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  in water. *Chem Phys Lett* 429:436–439
35. Pavlov M, Siegbahn PEM, Sandstrom M (1998) Hydration of beryllium, magnesium, calcium, and zinc ions using density functional theory. *J Phys Chem A* 102:219–228
36. Floris FM, Persico M, Tani A, Tomasi J (1994) Hydration shell structure of the calcium ion from simulations with ab initio effective pair potentials. *Chem Phys Lett* 227:126–132
37. Probst MM, Radnai T, Heinzinger K, Bopp P, Rode BM (1985) Molecular dynamics and X-ray investigation of an aqueous calcium chloride solution. *J Phys Chem* 89:753–759
38. Peschke M, Blades AT, Kebarle P (1998) Hydration energies and entropies for  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Ba}^{2+}$  from gas-phase ion–water molecule equilibria determinations. *J Phys Chem A* 102:9978–9985
39. Wang XB, Yang X, Nicholas JB, Wang LS (2001) Bulk-like features in the photoemission spectra of hydrated doubly charged anion clusters. *Science* 294:1322–1325
40. Wang XB, Yang X, Nicholas JB, Wang LS (2003) Photodetachment of hydrated oxalate dianions in the gas phase,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=3-40$ ): from solvated clusters to nanodroplet. *J Chem Phys* 119:3631–3640
41. Gao B, Liu ZF (2005) First principles study on the solvation and structure of  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=6-12$ . *J Phys Chem A* 109:9104–9111
42. Marcus Y (2009) Effect of ions on the structure of water: structure making and breaking. *Chem Rev* 109:1346–1370
43. Thanthiriwatté KS, Hohenstein EG, Burns LA, Sherrill CD (2011) Assessment of the performance of DFT and DFT-D methods for describing distance dependence of hydrogen-bonded interactions. *J Chem Theory Comput* 7:88–96
44. Ireta J, Neugebauer J, Scheffler M (2004) On the accuracy of DFT for describing hydrogen bonds: dependence on the bond directionality. *J Phys Chem A* 108:5692–5698
45. Hassinen T, Peräkylä M (2001) New energy terms for reduced protein models implemented in an off-lattice force field. *J Comp Chem* 22:1229–1242
46. Stewart JJP (2008) MOPAC2009. Colorado springs, CO, USA: Stewart Computational Chemistry. <http://OpenMOPAC.net>
47. Schmidt MW, Baldrige KK, Boatz JA, Elbert ST, Gordon MS, Jensen JH, Koseki S et al (1993) General atomic and molecular electronic structure system. *J Comp Chem* 14:1347–1363
48. ORCA (2012) An ab initio, density functional and semiempirical program package, Version 2.9. University of Bonn
49. Martínez L, Andrade R, Birgin EG, Martínez JM (2009) PACKMOL: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *J Comp Chem* 30:2157–2164
50. Jmol a 3D molecular visualizer (2012) <http://www.jmol.org> Accessed 26 Jan 2011
51. Persistence of Vision Pty. Ltd. Persistence of Vision Raytracer (Version 3.6) <http://www.povray.org>
52. GNU Image Manipulation Program v.2.6.7. Cropping and color-to-grayscale transformation of the ray-traced images used GIMP v.2.6.7. <http://www.gimp.org>. Accessed 26 Jan 2011
53. Stewart JJP (2007) Optimization of parameters for semiempirical methods V: modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J Mol Mod* 13:1173–1213
54. Tanaka M, Aida M (2004) An ab initio mo study on orbital interaction and charge distribution in alkali metal aqueous solution:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{K}^+$ . *J Sol Chem* 33:887–901
55. Colonna-Cesari F, Sander C (1990) Excluded volume approximation to protein-solvent interaction. the solvent contact model. *Biophys J* 57:1103–1107
56. Ohio Supercomputer Center, Calculate Thermodynamics Properties from Gaussian Output. <http://www.osc.edu/supercomputing/gridchem/UsersManual/ch09s04.html>. Accessed 2 Dec 2010
57. Paniagua JC, Mota Valeri F (2010). Dipòsit Digital de la UB. (U. de Barcelona, Ed.) <http://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/13382>. Accessed 2 Dec 2010
58. Woon DE, Dunning TH (1995) The pronounced effect of microsolvation on diatomic alkali halides: ab initio modeling of  $\text{MX}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $M=\text{Li}, \text{Na}; X=\text{F}, \text{Cl}; n=1-3$ ). *J Am Chem Soc* 117:1090–1097
59. Merrill GN, Webb SP, Bivin DB (2003) Formation of Alkali Metal/Alkaline earth cation water clusters,  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{1-6}$ ,  $M=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$ : An Effective Fragment Potential (EFP) Case Study. *J Phys Chem A* 107:386–396

**Artículo enviado**





Isabel del Carmen Sáenz Tavera <isabel.saenz@gmail.com>

---

**Fwd: JMMO: A manuscript number has been assigned to Microsolvation and hydration enthalpies of  $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-19$ ) and  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-16$ ): An ab initio study**

---

Victor Rosas Garcia <rosas.victor@gmail.com>

18 de julio de 2014, 7:04

Para: Isabel del Carmen Sáenz Tavera <isabel.saenz@gmail.com>

----- Forwarded message -----

From: **Journal of Molecular Modeling** <[no-reply@editorialmanager.com](mailto:no-reply@editorialmanager.com)>

Date: 2014-07-18 5:05 GMT-05:00

Subject: JMMO: A manuscript number has been assigned to Microsolvation and hydration enthalpies of  $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-19$ ) and  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-16$ ): An ab initio study

To: "Victor M. Rosas-Garcia" <[rosas.victor@gmail.com](mailto:rosas.victor@gmail.com)>

Dear Prof. Rosas-Garcia,

Your submission entitled "Microsolvation and hydration enthalpies of  $\text{CaS}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-19$ ) and  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-16$ ): An ab initio study" has been assigned the following manuscript number: JMMO-D-14-00583.

You will be able to check on the progress of your paper by logging on to Editorial Manager as an author.

The URL is <http://jmмо.edmgr.com/>.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Editorial Office  
Journal of Molecular Modeling