

Nuestra Facultad

TESIS DOCTORALES

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

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. La química teórica, siendo la descripción matemática de la química, hace posible modelar el comportamiento de la materia, estimando propiedades de sustancias que no se encuentran reportadas porque no han sido estudiadas, por la dificultad que representa el trabajo experimental, o bien porque esas sustancias no han sido preparadas.

La solubilidad es una propiedad física fundamental de las sustancias; se ha medido de diversas maneras, pero además se requiere en el campo industrial, ambien-

tal y farmacéutico de predicciones seguras de solubilidades que no se han determinado e incluso de solubilidades de compuestos que no se han sintetizado. Una estimación de la solubilidad es más confiable si se basa en cálculos de energía libre y en relaciones termodinámicas. Hay trabajos reportados en ese sentido, pero se refieren a solubilidades de líquidos en líquidos, de sólidos poco polares, o de sales solubles, pero no de sales poco solubles en agua, como fue nuestro interés.

La constante del producto de solubilidad (K_{ps}) 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 agregación y disociación de la sal y la hidratación de sus iones, por lo que modelamos dichos procesos (Ver Figura 1) mediante cálculos de Química Teórica. Las sales estudiadas fueron: oxalato, fluoruro, tiosulfato y carbonato de calcio.

Las sales de calcio tienen una amplia aplicación en la industria química, de la construcción y en agricultura. 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.

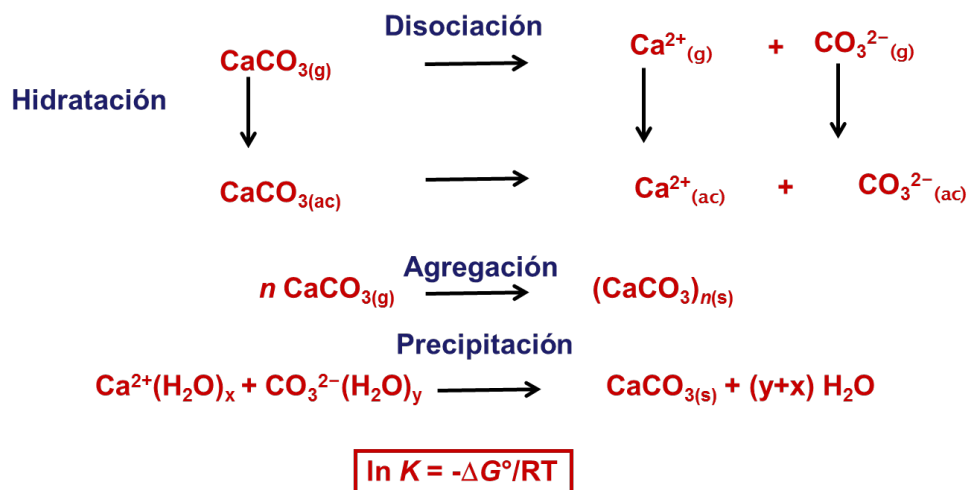


Figura 1. Procesos involucrados en un equilibrio de solubilidad.

La abundancia del ion calcio en las aguas naturales y en la corteza terrestre y su importancia bioquímica ha motivado numerosos estudios para determinar su comportamiento de hidratación, asociación y precipitación. Es el catión más abundante en el cuerpo humano y tiene varios roles importantes en cuestiones vitales, como en el control del metabolismo, la construcción de los huesos y algunas funciones celulares. A nivel molecular, el calcio induce ciertos cambios conformacionales en moléculas clave para iniciar procesos tan básicos como la movilidad y división celulares. El ion calcio también se une a algunas proteínas y las habilita para realizar su función apropiadamente.

En esta investigación desarrollamos un método teórico para estimar la solubilidad en agua de compuestos inorgánicos de calcio poco solubles a través de valores termodinámicos calculados mediante métodos computacionales de Química Teórica con el método *ab initio* de Hartree Fock con el nivel de teoría 6-31G*. Estudiamos los procesos de hidratación y disociación de cuatro sales de calcio y sus iones, y calculamos las entalpías y energías libres de hidratación y disociación.

A fin de contar con valores termodinámicos que no dependieran de la cantidad de moléculas de agua involucradas en el sistema, en nuestro trabajo hicimos una estimación estadística a dilución infinita de los parámetros termodinámicos calculados y su relación con la solubilidad de las sales estudiadas.

La metodología desarrollada en este trabajo permite estimar la solubilidad sin recurrir a la experimentación, evaluar la estabilidad del complejo acuado de un ion me-

Tabla I. Número de moléculas de agua (n) de la primera capa de hidratación de los iones y sales estudiadas.

Ion	n	Sal	n
Ca^{2+}	6	-	-
F^-	6	CaF_2	4
CO_3^{2-}	8	CaCO_3	9
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	15	CaC_2O_4	13
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	15	CaS_2O_3	18

tálico, y sobre todo, estudiar la interacción que se puede presentar entre un ion metálico y un ligando.

Como parte de los resultados de esta tesis obtuvimos la estructura de las especies y sus formas hidratadas, en las que determinamos cuántas moléculas de agua forman la primera capa de hidratación, cómo se orientan con respecto al soluto, a qué distancia de él se ubican y qué interacciones soluto-solvente y solvente-solvente se presentan.

En la Figura 2A se muestra, a manera de ejemplo, la función de distribución radial calculada y en la Figura 2B la estructura del agregado $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{14}$ en la que observamos que seis moléculas de agua (eje $n(r)$) forman la primera capa de hidratación del ion calcio y que se ubican a 2 Å del ion (eje $g(r)$) y que la orientación de las moléculas de agua es con el oxígeno hacia el ion calcio. En la Tabla I se resume la cantidad de moléculas de agua en la primera capa de hidratación de los iones y sales estudiadas.

Con los valores termodinámicos calculados estimamos la entalpía de hidratación a dilución infinita para los iones (Figura 3) y para las sales (Figura 4).

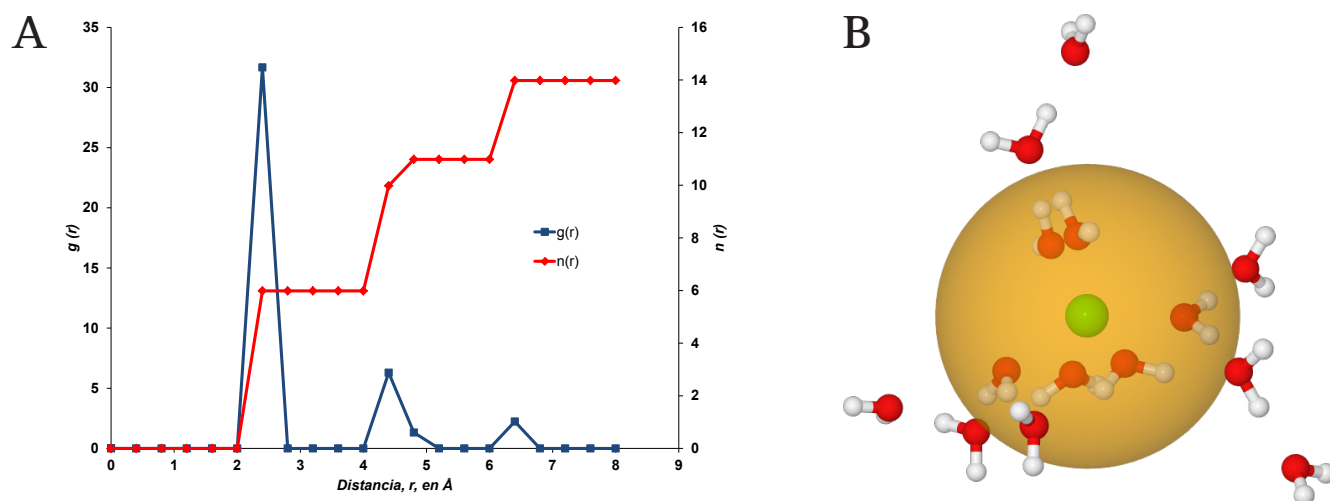


Figura 2. (A) Función de distribución radial y (B) primera capa de hidratación delimitada en $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{14}$.

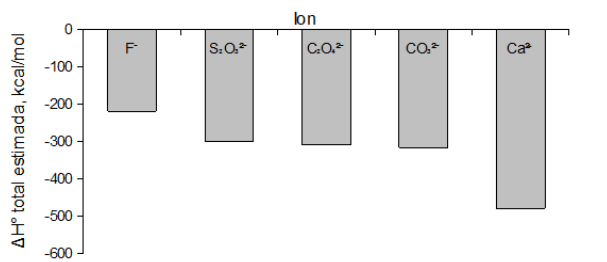


Figura 3. Entalpía total estándar (ΔH°) de hidratación estimada a dilución infinita a 298.15 K, en kcal/mol, para F^- , $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} y Ca^{2+} .

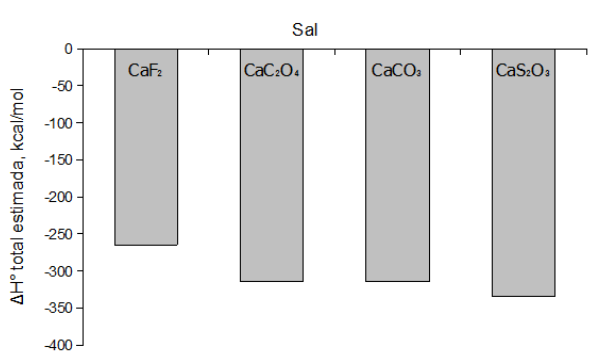


Figura 4. Entalpía total estándar (ΔH°) de hidratación estimada a dilución infinita a 298.15 K, en kcal/mol, para CaF_2 , CaC_2O_4 , $CaCO_3$ y CaS_2O_3 .

El modelo utilizado en esta tesis, en el que se representan las especies en estudio y las moléculas de agua de forma explícita, con el método RHF/6-31G* representa adecuadamente a estos agregados y permite obtener los parámetros geométricos, el número de moléculas de agua que puede coordinar, el tamaño de la especie hidratada, la estructura de la capa de solvatación, su contenido energético y las variaciones de energía asociadas al proceso de hidratación.

En todos los casos, la hidratación estabiliza a las especies, siendo mayor la contribución de las primeras moléculas que la de las siguientes. La entalpía total es-

tandar de hidratación calculada para los iones estudiados, así como la estimada a dilución infinita, es más negativa para el ion calcio por su mayor densidad de carga, 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.

Los valores calculados para la entalpía 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

Se modeló el sólido mediante un agregado de moléculas de la sal, en ausencia de agua. Para carbonato de calcio, la energía de estabilización por cada 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. Termodinámicamente, es más favorecida la formación de agregados de esta sal que de la especie solvatada, lo cual la caracteriza como poco soluble.

Los cálculos *ab initio* al nivel HF/6-31G* resultaron limitados para la estimación del valor numérico de la solubilidad. Proponemos una comparación entre los valores calculados para la entalpía total estándar a dilución infinita ΔH°_∞ 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. Para las sales estudiadas en este trabajo se encontró que las que tienen un ΔH°_∞ semejante (oxalato y carbonato de calcio), también tienen una K_{ps} semejante. El fluoruro de

Tabla II. Entalpía total estándar (ΔH°) de hidratación y de disociación estimadas a dilución infinita en kcal/mol y $\log K_{ps}$, a 298.15 K, para CaF_2 , CaC_2O_4 , $CaCO_3$ y CaS_2O_3 .

Sal	$\Delta H^\circ_{\text{hidratación}}$	$\Delta H^\circ_{\text{disociación}}$	$\log K_{ps}$ reportado	Solubilidad
CaF_2	-264.53	190.94	-10.41 ^a	2.13×10^{-4} mol/L
CaC_2O_4	-313.94	246.71	-8.70 ^b	4.47×10^{-5} mol/L
$CaCO_3$	-314.71	249.77	-8.35 ^b	6.68×10^{-5} mol/L
CaS_2O_3	-334.79	261.92	No reportado	3.468×10^1 % p ^c

^a D. C. Harris (2007). Análisis químico cuantitativo, 3ª edición, Editorial Reverté, S. A., España

^b S. de Vicente (1997). Química de las Disoluciones: Diagramas y Cálculos Gráficos, Universidad Nacional de Educación a Distancia, España

^c Citado en la Plataforma Reaxys: J. I. Zil'berman, P. T. Ivanov (1946). Zhurnal Obshechi Khimii, 16, 1589-1598

calcio es menos estabilizado por la hidratación, como lo muestra el valor menos negativo de ΔH°_∞ , que las otras 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 ΔH°_∞ a dilución infinita indica una mayor K_{ps} (Ver Tabla II).

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 K_{ps} . Sin embargo, el nivel de teoría utilizado no permite utilizar esta relación para diferenciar el comportamiento de las sales si la K_{ps} es del mismo orden de magnitud.

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 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 (Ver Figura 5).

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

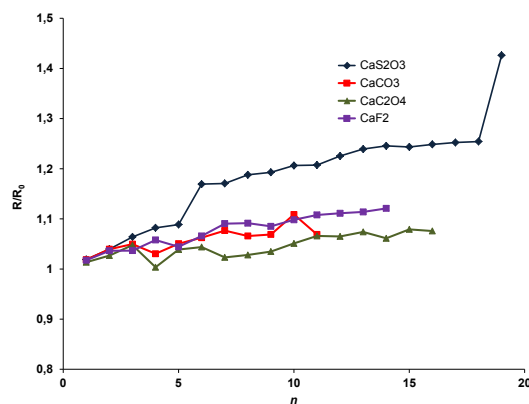


Figura 5. Distancia relativa del par iónico de las sales de calcio en estudio versus la cantidad de moléculas de agua en el agregado sal-agua.

especies hidratadas (o complejos acuo) así como de la solubilidad de sales inorgánicas de calcio. El análisis de las geometrías óptimas obtenidas y las propiedades termodinámicas calculadas para las especies hidratadas ayudan a la comprensión de su comportamiento en agua, considerando factores electrostáticos, estéricos y formación de puentes de hidrógeno.

Isabel del Carmen Sáenz Tavera
 Facultad de Ciencias Químicas,
 Universidad Autónoma de Nuevo León (México)