

Energías de hidratación iónicas

J.L. Marín

Centro de Investigación en Ciencias Básicas, Universidad de Colima,
Apartado postal 2-1694, Colima, Col.

(Recibido el 22 de mayo de 1989; aceptado el 27 de noviembre de 1989)

Resumen. Se discute una corrección a la relación de Born que se utiliza para estimar la energía de hidratación de iones; la modificación a esta relación consiste, esencialmente, en añadir un término repulsivo del tipo Born-Mayer. La adición del término repulsivo permite diferenciar el signo de la carga del ion, cosa que no ocurre en el caso del cálculo de Born, pero que se observa experimentalmente. Las energías de hidratación calculadas de esta manera están en mejor concordancia con los datos experimentales disponibles. Se analizan cualitativamente los fundamentos físicos de la modificación mediante argumentos microscópicos sencillos.

PACS: 82.90.+J

1. Introducción

La físico-química de las soluciones tiene raíces fuertes en el siglo pasado siendo Faraday [1], en sus trabajos de 1834, el primero en estudiar la descomposición mediante corrientes eléctricas de ácidos, bases, sales y agua; además en estos trabajos se utilizaron por primera vez términos como "ion", "ánodo", "cátodo", "electrolito" y "electrólisis".

También sugirió en esa época la idea de que las moléculas se mantienen unidas debido a la atracción mutua de las componentes cargadas que él suponía existían en un electrólito.

Cincuenta años después, Arrhenius [2] demostró la disociación de las sales en electrólitos fuertes diluidos. La teoría de la disociación de Arrhenius explicó algunas "anomalías" de las soluciones electrolíticas, como son alta presión osmótica, disminución en la presión de vapor, disminución en el punto de congelación y aumento en el punto de ebullición; adicionalmente esta teoría fue capaz de explicar las contribuciones iónicas individuales a la conductividad de la solución, al índice de refracción y al peso específico.

En los tres años siguientes, Nernst y Planck [3,4] utilizaron estas ideas para desarrollar la teoría cinética de la electrodifusión, que es uno de los pilares en que se fundamenta la electroquímica.

*Trabajo apoyado parcialmente por el Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora y la Dirección General de Investigación Científica y Superación Académica de la SEP.

Uno de los aspectos más interesantes de los electrólitos es la hidratación de iones y el estudio de los mecanismos involucrados en este fenómeno es indispensable para describir las propiedades de estos sistemas. Born [5] propuso una relación para cuantificar la energía necesaria para hidratar un ion, él supuso el agua como un dieléctrico homogéneo y calculó, mediante la electrostática, la energía necesaria para pasar un mol de iones del vacío a ese medio; sin embargo, la energía que resulta de este cálculo es sólo estimativa, ya que para algunos iones la discrepancia con los resultados experimentales es considerable; además, la relación de Born no permite diferenciar el signo de la carga del ion, propiedad que se manifiesta de manera clara en las medidas experimentales de esta energía.

Por otro lado, la presencia de ciertos iones en el transporte de corrientes a través de membranas biológicas es bien conocida; se observa experimentalmente una selectividad al paso de estos iones por sitios específicos de las membranas llamados poros o canales iónicos.

Se sabe también que el agua está presente en el interior, en el exterior y en los poros de estas membranas lo que hace interesante el estudio del comportamiento de los iones como solutos en esas regiones, así como de la cantidad de energía necesaria para hidratarlos o deshidratarlos, ya que de esto depende su movilidad y su posible paso a través de los poros de la membrana. Este fenómeno está también ligado, entre otras cosas, a las energías electrostáticas asociadas con las distribuciones de carga en la vecindad y en el interior de los poros, lo que permite, además del transporte de iones, que exista la posibilidad del bloquear el paso de éstos mediante el uso de ciertos fármacos, dando esto lugar a un funcionamiento anómalo de las células [6].

El objetivo principal del presente trabajo es el de proponer una corrección al cálculo clásico de Born de las energías de hidratación. La corrección consiste esencialmente en tomar en cuenta los alrededores del ion hidratado a través de un término repulsivo del tipo Born-Mayer con el fin de incluir algunos aspectos microscópicos que no se toman en cuenta en el cálculo de Born, pero que son importantes tanto para una estimación más apropiada de la energía de hidratación como para distinguir el signo de la carga del ion.

Este tipo de análisis es de importancia, ya que permite entender con mayor claridad el fenómeno de hidratación y el estudio del comportamiento de iones en electrólitos o el fenómeno de selectividad de los canales iónicos se puede plantear desde una perspectiva más adecuada.

En la primera sección se discuten el origen y las limitaciones de la relación que Born dedujo para estimar la energía de hidratación iónica; en la segunda parte se fundamenta y justifica cualitativamente la modificación que se propone a esta relación y se obtienen dos relaciones semiempíricas que son útiles para un cálculo más apropiado de esta energía. Finalmente, se discuten algunos aspectos relevantes de este fenómeno.

2. Relación de Born para la energía de hidratación

La energía de hidratación de un ion es una medida de la intensidad de las interacciones de éste con el agua. En termodinámica se define como el aumento de la entalpía que sufre un mol de iones "libres" en el vacío al disolverlo en una cantidad suficientemente grande de agua. Este cambio se puede calcular, para los componentes de una sal, como la suma de la entalpía necesaria para formarla partiendo de sus componentes (iones) en forma gaseosa, más la entalpía necesaria para disolver el cristal así formado en el agua, esto es,

$$\Delta H_h = \Delta H_{\text{gas de iones} \rightarrow \text{sal}} + \Delta H_{\text{sal} \rightarrow \text{solución}}.$$

La energía necesaria para disolver la sal en agua es pequeña, del orden de una Kcal/mol, por lo que la energía asociada a la interacción ion-agua es del orden de la energía de cohesión del cristal, esto es, considerablemente grande.

Estas energías relativamente grandes se deben a la naturaleza polar del agua y se puede pensar en la energía de hidratación como la cantidad de energía necesaria para lograr una estabilización en la orientación de las moléculas de agua, auspiciada por la polarización de sus nubes electrónicas en el intenso campo eléctrico producido por el ion.

El cálculo clásico de esta energía se debe a Born [5]; él supone el agua como un dieléctrico homogéneo polarizado por una esfera cargada (el ion) colocada en él. De la electrostática, Born calcula la energía libre de transferencia de un mol de iones desde el vacío al interior de este dieléctrico homogéneo (el agua), así, la energía necesaria para realizar esta transferencia está dada por

$$\Delta H_{\text{Born}} = \frac{Z^2 e^2 N}{8\pi \epsilon_0 R} \left[\frac{1}{K} - 1 \right], \quad (1)$$

donde R es el radio iónico del ion, Z su carga, N el número de Avogadro, ϵ_0 la permitividad del vacío, K la constante dieléctrica del agua y e la carga elemental.

La expresión (1) predice energías más grandes para iones más pequeños o con más carga, hecho que se observa experimentalmente; sin embargo, como se puede apreciar en la Fig. 1, en algunos casos la estimación dada por la Ec. (1) es más del doble de lo que se mide. Asimismo, esta relación no distingue el signo de la carga del ion como se puede observar también en la Fig. 1.

Lo anterior sugiere hacer un análisis más detallado sobre los posibles efectos microscópicos que no se han tomado en cuenta en la relación de Born.

3. Modificación de la relación de Born

Con base en lo mencionado en el párrafo anterior, se ha discutido la posibilidad de hacer correcciones a la Ec. (1) con el fin de tomar en cuenta las diferencias señaladas; entre las consideraciones más importantes [7] destaca la que supone que

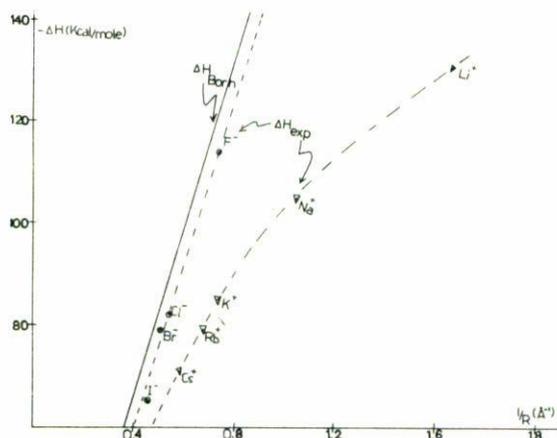


FIGURA 1. Energías de hidratación para iones monovalentes positivos (Δ) y negativos (\odot). La línea continua representa la energía que predice la relación (1) y los puntos las energías que se miden experimentalmente. Para iones divalentes (positivos o negativos) el comportamiento es similar. Las líneas discontinuas corresponden a las energías calculadas con las relaciones 4 (---) y 5 (- - -), respectivamente.

la constante dieléctrica del agua es muy diferente (de hecho mucho más pequeña) cerca del ion debido a que la intensidad del campo eléctrico producido por éste causa una polarización casi de saturación, esto es, orienta casi por completo las moléculas de agua en "contacto" con el ion; además, puesto que las moléculas de agua que rodean al ion varían en número rápidamente, es necesario analizar el fenómeno desde el punto de vista de la mecánica estadística para tomar en cuenta adecuadamente los efectos espaciales y temporales para calcular el campo eléctrico local, con el cual sería posible conocer la constante dieléctrica de manera similar a como lo hace, por ejemplo, Kirkwood [8].

Estos argumentos, que son bastante razonables, hacen más complicado el estudio de este problema, ya que la relación entre polarizabilidad, campo local y constante dieléctrica para un líquido polar aún continúa investigándose; es por esta razón que, partiendo de un análisis simple de los alrededores del ion hidratado y de las propiedades polares de las moléculas de agua que rodean, proponemos una modificación sencilla a la Ec. (1).

En física atómica se sabe que la distribución electrónica de carga de un ion es muy diferente a la del átomo neutro correspondiente; además, las distribuciones electrónicas de carga de dos iones, uno positivo y otro negativo, son muy distintas [9,10].

Sabemos también que la energía de interacción entre dos iones con cargas de signo contrario, por ejemplo Na^+ y Cl^- , tiene dos contribuciones dominantes; una atractiva debida a sus cargas electrostáticas y otra repulsiva asociada con la interpenetración de sus nubes electrónicas [10]. Esto tiene importancia considerable, ya

que la naturaleza polar de la molécula de agua nos permite visualizarla como un dipolo eléctrico en el cual el oxígeno está parcialmente con carga negativa y los dos hidrógenos parcialmente con carga positiva. Así, al introducir un ion al agua, dependiendo del tipo de carga que éste tenga, sus alrededores serán microscópicamente diferentes; si el ion es positivo el oxígeno tenderá a estar más cerca que los hidrógenos, ocurriendo lo inverso si el ion es negativo.

El razonamiento anterior es en sí una diferenciación microscópica, puesto que la energía de repulsión entre el oxígeno (parcialmente negativo) y un ion positivo es diferente de la correspondiente a los hidrógenos (parcialmente positivos) y un ion negativo, ya que las distribuciones e interpenetraciones de las nubes electrónicas son distintas.

Existe entonces un término que no ha sido considerado por Born en la ecuación (1), el de origen repulsivo, el cual de manera similar a como Born y Mayer [11] lo suponen para calcular la energía de repulsión en cristales iónicos, proponemos que sea de la forma

$$\Delta H_{\text{rep}} = C_Z e^{-R/\rho_Z}, \quad (2)$$

donde C_Z y ρ_Z son parámetros que dependen de la especie iónica en estudio y R es el radio iónico respectivo.

Con esta corrección, la energía de hidratación se puede escribir como

$$\Delta H_h = \Delta H_{\text{Born}} + C_Z e^{-R/\rho_Z}. \quad (3)$$

En el caso de hidratación iónica, se desconocen antecedentes de los valores para C_Z y ρ_Z por lo que recurrimos a hacer un ajuste por mínimos cuadrados utilizando los datos experimentales y la relación (1) con el fin de conocer estos parámetros y obtener una relación semiempírica para la energía de hidratación.

En las Tablas I, II y III se presentan los resultados para iones alcalinos (+1), halógenos (-1) y de algunos iones divalentes (+2), así como los valores correspondientes para C_Z y ρ_Z . Los valores para los radios iónicos y para ΔH_{exp} se han tomado de la Ref. [6] con $K = 80$ para el agua a temperatura ambiente.

Las relaciones analíticas aproximadas para la energía de hidratación que resultan de este análisis para iones positivos con carga Z son de la forma

$$\Delta H_h^+ \approx -164Z^2 \left[\frac{1}{R} - 2e^{-R/\bar{\rho}_Z} \right] \text{ (Kcal/mol)}, \quad (4)$$

con $\bar{\rho}_Z = (\rho_{+1} + \rho_{+2})/2 = 0.6379A$ y R en A , mientras que para iones negativos con carga Z

$$\Delta H_h^- \approx -164Z^2 \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{40}e^{-R/\rho_Z} \right] \text{ (Kcal/mol)}, \quad (5)$$

con $\rho_Z = -2.4952A$ y R en A .

ION	$R(A)$	ΔH_{Born}	ΔH_{rep}	ΔH_h	ΔH_{exp} (Kcal/Mol)
Li	0.60	-273	129	-144	-131
Na	0.95	-173	75	-98	-105
K	11.33	-123	41	-82	-85
Rb	1.48	-111	33	-78	-79
Cs	1.69	-97	23	-74	-71
$C_{+1} = 329.76$ Kcal/Mol $\rho_{+1} = 0.6395A$					

TABLA I. $Z = +1$.

ION	$R(A)$	ΔH_{Born}	ΔH_{rep}	ΔH_h	ΔH_{exp} (Kcal/Mol)
F	1.36	-121	6	-115	-114
Cl	1.81	-91	7	-84	-82
Br	1.95	-84	8	-76	-79
I	2.16	-76	9	-67	-65
$C_{-1} = 3.59$ Kcal/Mol $\rho_{-1} = -2.495A$					

TABLA II. $Z = -1$.

ION	$R(A)$	ΔH_{Born}	ΔH_{rep}	ΔH_h	ΔH_{exp} (Kcal/Mol)
Mg	0.65	-1009	462	-547	476
Ni	0.72	-911	414	-497	-517
Co	0.74	-886	401	-485	-502
Zn	0.74	-886	401	-485	-505
Mn	0.80	-820	365	-455	-458
Ca	0.99	-662	271	-391	-397
Sr	1.13	-580	217	-363	-362
Ba	1.35	-486	154	-332	-328
$C_{+2} = 1283.06$ Kcal/Mol $\rho_{+2} = 0.6363A$					

TABLA III. $Z = +2$.

De la Ec.(4) y de las tablas I y III se puede notar que para el caso de iones positivos con cargas 1 y 2 no se pierde el escalamiento en las energías debido a las cargas (para un radio iónico fijo la energía de hidratación cambia por un factor Z^2 cuando la carga cambia de 1 a Z), ya que en ambos casos el parámetro ρ_Z es prácticamente el mismo y $C_{+2} \approx 4C_{+1}$ con lo que $E_{+2} \approx 4E_{+1}$.

Para iones negativos con carga -2 no se conocen datos experimentales, por lo que la energía de hidratación para éstos estaría dada por (5) si suponemos que el escalamiento se conserva.

4. Conclusiones y comentarios

Se ha presentado un análisis semiempírico de la posible corrección a la relación de Born que es útil para el cálculo de energías de hidratación de iones, en esta modificación se toman en cuenta de manera cualitativa ciertos aspectos microscópicos que no se consideran en el cálculo de Born, los que esencialmente se incluyen a través de un término repulsivo del tipo Born-Mayer.

Dado que en la literatura no existe antecedente al respecto, se utiliza la relación de Born y los resultados experimentales para realizar un ajuste por mínimos cuadrados que nos permite extraer como información los parámetros asociados al término de Born-Mayer, y con esto obtener una relación analítica aproximada para estas energías.

Por otro lado, los resultados son consistentes con la hipótesis microscópica de la diferencia de alrededores del ion según su carga, lo que implica una energía de repulsión distinta entre las moléculas de agua y el ion. Podemos notar además que en el caso de iones negativos $\rho_Z < 0$ lo que implica que las distancias ion-moléculas de agua sean menores que en el caso de los iones positivos, efecto similar al que ocurre en los cristales iónicos cuando alguno de los iones de la red se substituye por una impureza divalente o bien por un ion de tamaño diferente [12].

Finalmente se puede mencionar que las relaciones semiempíricas que se presentan en este trabajo son útiles para hacer una estimación más precisa de las energías de hidratación iónicas para el caso de soluciones electrolíticas diluidas; es posible utilizarlas también para inferir los radios iónicos de iones en estas soluciones si se conocen la carga y la energía de hidratación.

Agradecimientos

Agradezco a los Dres. J. Muñoz y J. Pineda la revisión y los atinados comentarios sobre el presente trabajo.

Referencias

1. M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc., London* **124** (1834) 77.
2. S.A. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* **1** (1887) 631.
3. W. Nernst, *Z. Phys. Chem.* **3** (1888) 613.
4. M. Planck, *Ann. Phys. Chem. Neue Folge* **40** (1890) 561.
5. M. Born, *Z. Phys.* **1** (1920) 45.
6. Bertil Hille, *Ionic channels of excitable membranes*. Sinauer Associates, Inc. Sunderland, Mass. (1984).
7. R.R. Dogonadze y A.A. Kornyshev, *J. Chem. Soc. London, Faraday Trans. II* **70** (1974) 1121.
8. J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 911.
9. L. Pauling, *The nature of chemical bond*. Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1960) 3a. Ed. Véase también J.C. Slater, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3199.
10. L. Pauling, *Proc. Roy. Soc., London*, **A114** (1927) 181.

11. Véase por ejemplo M. Born y K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, Oxford, (1956).
12. A. Clark, J.L. Marín, R. Rodríguez y C. Ruíz Mejía, *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* **10** (1984) 185.

Abstract. A correction to a relation due to Born, which is used to calculate the ionic hydration energies, is discussed; the modification proposed mainly consists in the addition of a repulsive term of the Born-Mayer type. This kind of correction allows us to differentiate among hydration energies depending upon the sign of the ionic charge, a fact that is not included in Born's formula, but is observed experimentally. The ionic hydration energies calculated in this way are in better agreement with the available data. We analyze qualitatively the physical foundations of the correction *via* simple microscopic arguments.