

PROPRIEDADES RELACIONADAS À ACIDEZ E BASICIDADE A PARTIR DA ABORDAGEM EM QUÍMICA COMPUTACIONAL

Sérgio R. B. Silva, Caio L. Firme* e Kássio M. G. Lima

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal – RN, Brasil

Recebido em 12/09/2013; aceito em 28/01/2014; publicado na web em 21/3/2014

RELATED PROPERTIES TO ACIDITY AND BASICITY FROM COMPUTATIONAL CHEMISTRY APPROACH. Analytical Chemistry books lack a clear link between thermodynamic and equilibrium approaches involving acids and bases. In this work, theoretical calculations were performed to search for these relations. An excellent relationship was found between difference in Gibbs free energy, ΔG of acid dissociation reaction and ΔG of hydrolysis reaction of the corresponding conjugate base. A relationship between ΔG of hydrolysis reaction of conjugate acids and their corresponding atomic radius was also identified, showing that stability plays an important role in hydrolysis reactions. Finally, the importance of solvation in acid/base behavior was demonstrated when comparing the corresponding theoretical and experimental ΔG 's.

Keywords: acids/conjugate bases; DFT; equilibrium constants.

INTRODUÇÃO

O tópico “ácidos e bases” é apresentado, de forma ampla, durante as disciplinas de química analítica do ensino superior para cursos de Química e Engenharia Química. Contudo, a termodinâmica inerente a esse tema não é abordada nos livros de Química Analítica criando uma lacuna entre a termodinâmica e o equilíbrio químico envolvido nas correspondentes reações.¹⁻³ De acordo com a literatura pesquisada, não há nenhuma associação das constantes de equilíbrio das reações de dissociação de ácidos ou bases e a relação com a estabilidade das moléculas envolvidas, assim como não se aborda a influência do solvente nas constantes de equilíbrio, como no caso da série de acidez do álcoois que tem completa inversão entre a fase aquosa e a fase gás.⁴

Além disso, nos livros de Química Analítica, não encontrou-se menção sobre propriedades que possam se correlacionar com a acidez ou basicidade como, por exemplo, informações a respeito de possíveis correlações entre acidez/basicidade e a hidrólise de suas correspondentes bases/ácidos conjugados, respectivamente.

Sabe-se que, cada reação, em equilíbrio, tem uma constante de equilíbrio específica e única. Isto ocorre porque cada reação tem uma variação da energia livre de Gibbs (ΔG) específica. A relação entre a constante de equilíbrio e a variação da energia livre de Gibbs é: $\Delta G = -RT \ln K$. Ou seja, a acidez ou basicidade podem ser calculadas a partir da variação da energia livre de Gibbs da dissociação do ácido ou da base, seja em fase condensada, seja em fase gás. Então, pequenas mudanças nos valores das variações de energia livre de qualquer uma das etapas desse processo podem gerar grandes alterações nos valores K_a ou K_b .⁵ Além disso, uma análise comparativa e qualitativa acerca da acidez ou basicidade de um conjunto de ácidos ou bases da mesma família (mesmo grupo funcional) pode ser feita a partir das estabilidades relativas das espécies químicas envolvidas na reação.⁶

A química computacional é uma poderosa ferramenta que pode auxiliar a compreender melhor algumas das questões levantadas neste trabalho. Com o avanço da química computacional, cada vez mais é necessário e viável explicar fenômenos microscópicos com a ajuda da química quântica.⁷ Então, a área de ensino da Química pode contar com um poderoso recurso, a química computacional, para

gerar melhor compreensão acerca de experimentos que compõem um determinado tema ensinado nos livros didáticos.⁸

Neste trabalho, utilizamos os métodos computacionais B3LYP e o CBS-QB3 para calcular valores de variação de energia livre de Gibbs para as reações de dissociação de ácidos e bases e as reações de hidrólise das correspondentes bases ou ácidos conjugados, em fase gás. Com esse trabalho foi estabelecida uma relação entre estabilidade de cátions metálicos - os ácidos conjugados da reação de dissociação das bases - frente a reação de hidrólise, a correspondente variação da energia livre de Gibbs, e, implicitamente, a correspondente constante de equilíbrio da reação. Também se estabeleceu boa concordância entre as variações da energia livre de Gibbs para a reação de dissociação de ácidos e a reação de hidrólise das correspondentes bases conjugadas. Por fim, comparando-se dados teóricos, em fase gás, com dados experimentais, em fase condensada, mostramos a importância da solvatação no processo de hidrólise de ácidos conjugados e de dissociação de ácidos.

METODOLOGIA

Para esse estudo, foram selecionadas as seguintes moléculas ou espécies químicas: cátions (K^+ ; Ca^{+2} ; Ga^{+3} ; Ti^{+2} ; Co^{+2}); bases (KOH ; $Ca(OH)_2$; $Ga(OH)_3$; $Ti(H_2O)_6^{+2}$; $Ti(H_2O)_3(OH)^{+1}$; $Co(H_2O)_6^{+2}$; $Co(H_2O)_3(OH)^{+1}$); ácidos (H_2SO_4 ; H_2SO_3 ; H_3PO_4 ; H_3PO_3 ; HNO_3 ; HNO_2 ; $HClO_4$; $HClO$); e bases conjugadas (SO_4^{-2} ; SO_3^{-2} ; HSO_4^- ; HSO_3^- ; PO_4^{-3} ; HPO_4^{-2} ; HPO_3^{-2} ; $H_2PO_4^-$; $H_2PO_3^-$; NO_3^- ; NO_2^- ; ClO_4^- ; ClO^-).

Todas essas moléculas foram otimizadas utilizando o nível de teoria B3LYP/6-311G++(2d,2p) da teoria do funcional da densidade (DFT).⁹⁻¹⁴ Usamos o pacote GAUSSIAN09 para realização dos cálculos quânticos.¹⁵ A partir da geometria otimizada, foi realizado novo cálculo de otimização, além do cálculo de frequência e propriedades termodinâmicas das correspondentes moléculas usando o método CBS-QB3,¹⁶ cujos cálculos de propriedades termodinâmicas são comparáveis aos valores experimentais, além de ser usado para cálculos de metais de transição na forma iônica e cálculos de pKa.^{17,18} É importante ressaltar que os resultados obtidos foram para fase gás e nenhuma relação pode ser estabelecida com dados experimentais obtidos em fase condensada devido à influência do efeito do solvente nos resultados obtidos.

*e-mail: firme.caio@gmail.com

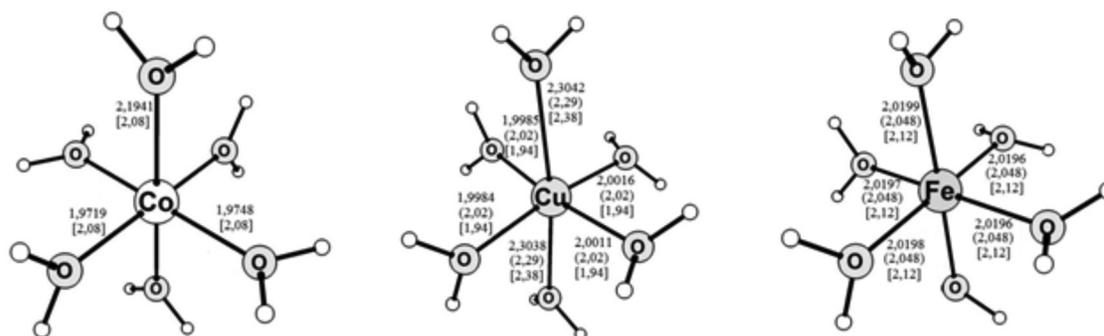


Figura 1. Geometria otimizada dos complexos $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ e $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ com distâncias interatômicas, em Angstroms, obtidos pelos métodos B3LYP/6-311G++(2d,2p)//CBS-QB3, por outros métodos teóricos^{20,21} (entre parênteses) e obtidos experimentalmente (entre colchetes)¹⁹

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Validação do método

Na Figura 1 são apresentados valores de comprimentos de ligação entre o metal central (Fe^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2}) e o átomo de oxigênio dos grupos aqua dos complexos $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ obtidos por meio da difração de raios-X, por cálculos computacionais em que a otimização foi feita inicialmente pelo nível de teoria B3LYP/6-311G++(2d,2p), seguida da otimização pelo método CBS-QB3, ou seja, B3LYP/6-311G++(2d,2p)//CBS-QB3. Para reforçar a comparação, foram acrescentados também dados teóricos calculados por outros métodos.

Pode-se observar a eficácia do método B3LYP/6-311G++(2d,2p)//CBS-QB3 para cálculos envolvendo metais de transição na forma iônica ao compararmos dados geométricos obtidos teoricamente com aqueles experimentais. A diferença entre os valores obtidos experimentalmente e aqueles obtidos a partir da otimização via B3LYP/6-311G++(2d,2p)//CBS-QB3 não ultrapassa 0,15 Å (Figura 1).^{19,20} Além disso, os valores calculados teoricamente nesse trabalho também concordam com obtidos teoricamente por outros métodos de cálculo.^{20,21}

Relação entre variação da energia livre de Gibbs de hidrólise de cátions metálicos e seus correspondentes raios atômicos

Na Tabela 1, são apresentadas as reações de hidrólise dos cátions, Ti^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , K^+ , Ca^{+2} e Ga^{+3} , metais do quarto período da tabela periódica, e suas correspondentes variações de energia livre de Gibbs (ΔG_{hid}) e de entalpia (ΔH_{T}) calculadas teoricamente, em fase gás, e variação de entalpia obtida experimentalmente, em fase condensada (ΔH_{EXP}).²² Seus raios atômicos do tipo iônico também são apresentados na Tabela 1.²³ De acordo com a literatura, a hidrólise de cátions metálicos de elementos de transição, como titânio, ferro e cobalto, leva à formação de complexos hexacoordenados por ligantes de molécula

de água do tipo $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ de geometria bipirâmide tetraédrica.^{24,25}

À medida que avançamos da esquerda para direita no quarto período da tabela periódica, o raio atômico diminui, e a estabilidade dos correspondentes cátions metálicos também diminui, porque quanto mais localizada a carga, mais instável é a espécie química. Consequentemente, as reações de hidrólise desses cátions ficam mais exergônicas e exotérmicas quando o tamanho do correspondente cátion diminui (ver Tabela 1). Podemos esperar que a basicidade das correspondentes bases siga tendência inversa, como será mostrado posteriormente.

Pode-se observar que os valores teóricos de variação da entalpia para a reação de hidrólise dos cátions seguem a mesma tendência dos valores de ΔG_{T} . Contudo, a tendência dessas grandezas em fase gás é contrária àquela do ΔH_{EXP} em fase condensada. A inversão das tendências de entalpia em fase gás e em fase condensada para a reação de hidrólise mostra que o efeito do solvente desempenha importante papel no valor experimental das propriedades termodinâmicas e constante de equilíbrio das reações de hidrólise. Como dito anteriormente, quanto menor o cátion metálico, mais localizado a sua carga atômica, o que leva a maior instabilidade em fase gás. Mas, em fase condensada, a diminuição do raio atômico e maior localização da carga atômica leva à maior interação com as moléculas de água e à maior estabilidade do sistema cátion e camada de solvatação, o que explica a tendência inversa de valores de entalpia comparando-se a fase gás e a fase condensada da reação de hidrólise dos cátions estudados. Assim, com esses resultados, estabelecemos a relação entre estabilidade, entalpia/energia livre de Gibbs, e, implicitamente, a constante de equilíbrio, envolvendo as reações de hidrólise de cátions metálicos.

A Figura 2 mostra uma relação exponencial entre ΔG_{hid} e raio atômico dos correspondentes metais envolvidos na hidrólise. Pelo que pode ser observado na tendência exponencial da Figura 2, com o aumento do raio atômico do metal, mais estável o correspondente cátion e, consequentemente, mais endergônica (ou menos favorável) é a reação de hidrólise do correspondente cátion metálico.

Tabela 1. Valores da variação da energia livre de Gibbs teórico (ΔG_{T}), variação de entalpia teórico (ΔH_{T}) e experimental (ΔH_{EXP}) para a reação de hidrólise envolvendo cátions metálicos do quarto período da tabela periódica (Ti^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , K^+ , Ca^{+2} e Ga^{+3}) em fase gás e seus correspondentes raios atômicos

Reações de hidrólise de cátions metálicos do 4º período da tabela periódica	ΔG_{T} de hidrólise teórico (kcal/mol)	Raio atômico ²³ (pm)	ΔH_{T} de hidrólise (kcal/mol)	ΔH_{EXP} de hidrólise ²² (kcal/mol)
$\text{K}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}(\text{OH}) + \text{H}_3\text{O}^+$	0,169	137	0,157	76,96
$\text{Ca}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+$	- 0,055	100	-0,081	376,91
$\text{Ti}^{+2} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$	- 0,361	86	-0,449	445,03
$\text{Fe}^{+2} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$	- 0,488	78	-0,580	465,11
$\text{Co}^{+2} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$	- 0,489	74,5	-0,576	477,06
$\text{Ga}^{+3} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ga}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_3\text{O}^+$	- 1,171	47	-1,215	1123,30

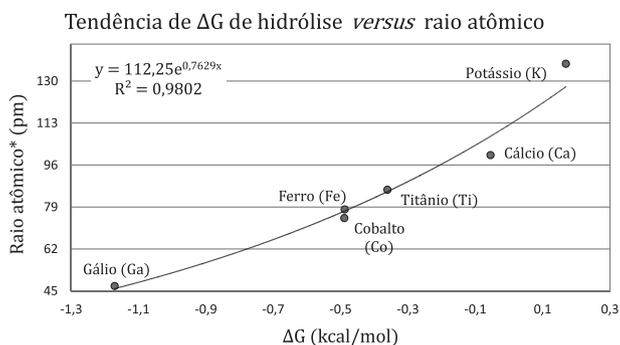


Figura 2. Variação da energia livre de Gibbs da reação de hidrólise de Ti^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , K^+ , Ca^{+2} e Ga^{+3} versus seus correspondentes raios atômicos

Relação da variação da energia livre de Gibbs com as reações de dissociação de bases e os raios atômicos dos metais envolvidos na base

A Tabela 2 mostra os dados da variação da energia livre de Gibbs, em fase gás, para a reação de dissociação da base (ΔG_B) envolvendo os metais dos elementos representativos do quarto período da tabela periódica.

Devido à complexidade das estruturas e reações de equilíbrio envolvidas para os cátions metálicos de transição hidratados, nós optamos por não calcular as possíveis reações de dissociação dessas espécies químicas.²⁶⁻²⁸

Tabela 2. Valores da variação da energia livre de Gibbs para a reação de dissociação da base (ΔG_B) de elementos representativos do quarto período da tabela periódica em fase gás

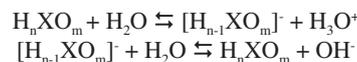
Reações de dissociação da base de metais do 4º período	ΔG de dissociação da base (kcal/mol)
$KOH \rightarrow K^+ + HO^-$	+0,196
$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{+2} + 2HO^-$	+0,784
$Ga(OH)_3 \rightarrow Ga^{+3} + 3HO^-$	+2,265

A análise dos dados da Tabela 2 nos mostra que também há uma relação entre variação da energia livre de Gibbs da dissociação da base e o correspondente raio atômico do metal do quarto período da tabela periódica envolvido na base. Nesse caso, há uma relação inversa entre tamanho do raio atômico e ΔG_B . Quanto menor o cátion e maior sua carga, mais instável ele será, o que, a partir da equação $\Delta G = -RT \ln K$, leva a uma maior variação da energia livre de dissociação da correspondente base. Essa relação entre tamanho do cátion e sua estabilidade está de acordo com o fato de que quanto mais deslocalizada a carga de uma espécie química (o que ocorre com o maior tamanho do cátion, por exemplo), maior será sua estabilidade. Sabendo-se que as reações de dissociação das bases mostradas na Tabela 2 são reações endergônicas, e que isso leva a uma relação inversa entre a constante de equilíbrio e energia livre de Gibbs, consequentemente, quanto menor o cátion (ácido conjugado da base), maior é a variação de energia livre de Gibbs da reação de dissociação da base e menor é a correspondente constante de basicidade. Novamente, estabelecemos a relação entre estabilidade, propriedade termodinâmica e equilíbrio químico.

Relação da variação da energia livre de Gibbs com as reações de dissociação de ácidos e as hidrólises de suas correspondentes bases conjugadas

Foi analisada a relação entre energia livre de Gibbs entre duas

reações: a dissociação dos ácidos e a reação de hidrólise da correspondente base conjugada, cujos valores são mostrados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. As equações químicas gerais estudadas são mostradas abaixo:



Os dados das Tabelas 3 e 4 foram plotados na Figura 3, mostrando uma relação inversa entre as magnitudes das duas energias livres de Gibbs (de dissociação do ácido e da hidrólise da correspondente base conjugada).

O índice de correlação no gráfico plotado da Figura 3 foi igual a um, indicando que, para o caso dos ácidos, quanto mais exergônica (ou menos endergônica) a reação de hidrólise, mais endergônica será a

Tabela 3. Valores da variação da energia livre de Gibbs para a reação de dissociação do ácido (ΔG_A) em fase gás (cálculo teórico) e fase aquosa (experimental)

Reações de dissociação de ácidos fortes e fracos	ΔG de dissociação do ácido teórica em fase gás (kcal/mol)	ΔG de dissociação do ácido experimental em fase aquosa ²⁹ (kcal/mol)
$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$	+ 0,234	- - -
$HSO_4^- + H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + H_3O^+$	+ 0,454	+2,620
$H_3PO_4 + H_2O \rightarrow H_2PO_4^- + H_3O^+$	+ 0,261	+2,897
$H_2PO_4^- + H_2O \rightarrow HPO_4^{-2} + H_3O^+$	+ 0,469	+9,830
$HPO_4^{-2} + H_2O \rightarrow PO_4^{-3} + H_3O^+$	+ 0,665	+16,863
$HNO_3 + H_2O \rightarrow NO_3^- + H_3O^+$	+ 0,255	- - -
$HClO_4 + H_2O \rightarrow ClO_4^- + H_3O^+$	+ 0,218	- - -
$H_2SO_3 + H_2O \rightarrow HSO_3^- + H_3O^+$	+ 0,255	+2,415
$HSO_3^- + H_2O \rightarrow SO_3^{-2} + H_3O^+$	+ 0,483	+9,314
$H_3PO_3 + H_2O \rightarrow H_2PO_3^- + H_3O^+$	+ 0,263	+2,664
$H_2PO_3^- + H_2O \rightarrow HPO_3^{-2} + H_3O^+$	+ 0,473	+8,773
$HClO + H_2O \rightarrow ClO^- + H_3O^+$	+ 0,308	+10,032
$HNO_2 + H_2O \rightarrow NO_2^- + H_3O^+$	+ 0,280	+4,362

Tabela 4. Valores da variação da energia livre de Gibbs para a reação de hidrólise de diversos íons em fase gás

Reações de hidrólise de íons	ΔG de hidrólise teórico em fase gás (kcal/mol)
$SO_4^{-2} + H_2O \rightarrow HSO_4^- + HO^-$	- 0,089
$PO_4^{-3} + H_2O \rightarrow HPO_4^{-2} + HO^-$	- 0,300
$NO_3^- + H_2O \rightarrow HNO_3 + HO^-$	+0,109
$ClO_4^- + H_2O \rightarrow HClO_4 + HO^-$	+0,146
$HSO_4^- + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HO^-$	+0,130
$HPO_4^{-2} + H_2O \rightarrow H_2PO_4^- + HO^-$	- 0,105
$H_2PO_4^- + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HO^-$	+0,104
$SO_3^{-2} + H_2O \rightarrow HSO_3^- + HO^-$	- 0,118
$HPO_3^{-2} + H_2O \rightarrow H_2PO_3^- + HO^-$	- 0,108
$NO_2^- + H_2O \rightarrow HNO_2 + HO^-$	+0,084
$ClO^- + H_2O \rightarrow HClO + HO^-$	+0,057
$HSO_3^- + H_2O \rightarrow H_2SO_3 + HO^-$	+0,111
$H_2PO_3^- + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + HO^-$	+0,101

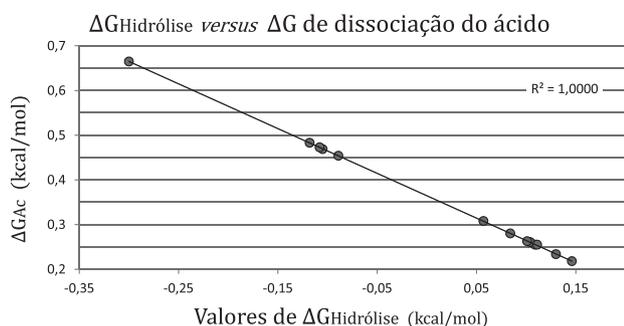


Figura 3. Variação da energia livre de Gibbs da reação de dissociação de ácidos (ΔG_a) versus variação da energia livre de Gibbs de hidrólises das correspondentes bases conjugadas (ΔG_{hid})

reação de dissociação do ácido. Ou seja, existe então uma relação inversa e perfeita entre os valores de diferença de energia livre de Gibbs da reação de dissociação do ácido e aqueles da correspondente reação de hidrólise da base conjugada. Então, pode-se observar que quanto mais estável for a base conjugada do ácido frente à reação de hidrólise (o que se reflete numa maior endergonicidade da correspondente reação), maior será a constante de acidez do correspondente ácido (que se reflete na menor endergonicidade da correspondente reação).

Em última análise, nós observamos que não há relação linear entre os valores de variação de energia livre de Gibbs da dissociação dos ácidos estudados em fase gás obtidos teoricamente e os correspondentes valores experimentais em fase condensada. O fato de não haver relação linear entre os dados experimental e teórico indica que a solvatação das moléculas envolvidas na reação de dissociação de ácidos (obtida experimentalmente) tem importante influência na variação de energia livre de Gibbs para essa reação em fase condensada.

A acidez e basicidade são propriedades termodinâmicas em que as constantes de acidez e basicidade dependem da variação da energia livre de Gibbs das reações de dissociação de ácidos ou bases. Em fase gás, os fatores que afetam essas propriedades são apenas intrínsecos (dependendo da energia eletrônica da molécula, da entalpia e da entropia), enquanto que em fase condensada, além de fatores intrínsecos, existem fatores extrínsecos que dependem das interações entre solvente e soluto, em que o soluto é o ácido/base conjugada ou base/ácido conjugado. Os fatores extrínsecos podem alterar total ou parcialmente o comportamento da acidez ou basicidade. A falta de relação linear entre os dados experimental (fase condensada) e teórico (fase gás) dos ácidos estudados indica que o fator extrínseco altera parcialmente o comportamento da acidez dos ácidos inorgânicos em comparação com o comportamento em fase gás.

Pelos resultados apresentados, é recomendável que o aluno entenda primeiramente o comportamento da acidez e basicidade em fase gás. E, somente então, numa análise seguinte, seja ensinada a compreensão do comportamento da acidez e basicidade em fase aquosa por parte do aluno, pois assim ele poderá perceber o quanto o fator extrínseco altera o comportamento da acidez e basicidade frente aos fatores intrínsecos.

CONCLUSÕES

Com esse trabalho, mostramos como a Físico-Química e a Química Computacional podem ajudar a ampliar a compreensão dos fatores associados às reações de dissociação entre ácidos e base. Dentre as relevantes contribuições, apontamos que:

1 - Existe uma relação direta entre ΔG_{hid} e raio atômico dos correspondentes cátions metálicos envolvidos na hidrólise, indicando que quanto maior o raio atômico, menos espontânea será a reação de hidrólise do correspondente íon;

2 - Quanto mais favorável termodinamicamente for a reação de hidrólise de uma espécie química, menor será a constante de acidez do correspondente ácido. Isso ocorre por causa da relação inversa entre constante de acidez e energia livre de Gibbs para reações endergônicas, em que o aumento da endergonicidade da reação de dissociação do ácido leva a uma menor constante de acidez;

3 - O efeito do solvente desempenha papel importante nas reações de dissociação de ácidos em fase condensada.

Acreditamos então que esse trabalho poderá contribuir para o maior entendimento do tópico ácido-base por parte de um aluno que cursa disciplinas de Química Analítica especificamente.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à CAPES, CNPq e FAPERN, projeto PPP 005/2011, pelo o auxílio financeiro para realização dessa pesquisa.

REFERÊNCIAS

- Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Fundamentos da Química Analítica*, trad. 8ª ed., Thomson: São Paulo, 2003.
- Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, trad. 8ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2012.
- Christian, G. D.; *Analytical Chemistry*, 6ª ed., Wiley: New York, 2003.
- Boand, G.; Houriet, R.; Gaumann, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2203.
- Bell, R. P.; *The Proton in Chemistry*, 1ª ed., Chapman and Hall: Londres, 1973.
- Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A.; *Modern Physical Organic Chemistry*, 1ª ed., University Science Books: Sausalito, 2006.
- Cramer, C. J.; *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2ª ed., Wiley: Chichester, 2004.
- Leach, A. R.; *Molecular Modelling: Principles and Applications*, 2ª ed., Prentice Hall: Harlow, 2001.
- Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Dunning, T. H.; *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785.
- Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; *Gaussian 09w; Revision C.01*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822.
- Charmet, A. P.; Quartarone, G.; Ronchin, L.; Tortato, C.; Vavasori, A.; *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 6846.
- Altinay, G.; Citir, M.; Metz, R. B.; *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5104.

19. Ohtaki, H.; Yamaguchi, T.; Maeda, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 701.
20. Semrouni, D.; Isley, W. C.; Clavaguera, C.; Dognon, J. P.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3062.
21. van Duin, A. C. T.; Bryantsev, V. S.; Diallo, M. S.; Goddard, W. A.; Rahaman, O.; Doren, D. J.; Raymand, D.; Hermansson, K.; *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9507.
22. Smith, D. W.; *J. Chem. Educ.* **1977**, *54*, 540.
23. Shannon, R. D.; *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751.
24. Lincoln, S. F.; Richens, D. T.; Sykes, A. G. Em *Comprehensive Coordination Chemistry II*; McCleverty, J. A.; Meyer, T. J., eds.; Pergamon: Oxford, 2003, vol.1, section II, cap. 1.25.
25. Ogden, M. I.; Beer, P. D. Em *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons: Chichester, 2006.
26. Burgess, J.; *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood: Chichester, 1978.
27. Richens, D. T.; *The Chemistry of Aqua Ions: Synthesis, Structure and Reactivity: A Tour Through the Periodic Table of the Elements*, 1^a ed., Wiley: New York, 1997.
28. Baes, C. F.; Mesmer, R. E.; *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons: New York, 1976.
29. Weast, R. C.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 59^a ed., CRC Press: Boca Raton, 1978.