



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**



**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Que para obtener del Título de:  
LICENCIADO EN QUÍMICA**

**TESIS:**

**“LA REACTIVIDAD DEL ACIDO BENZOICO ORTO, META Y PARA  
SUSTITUIDO EMPLEANDO LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS Y LA  
TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD”**

**Alumno:**

**MICHAEL ADAN MARTINEZ SANCHEZ**

**Directores de Tesis:**

**Dr. Ramsés E.  
Ramírez Gutiérrez**

**Dr. Francisco J.  
Meléndez Bustamante**

**Coordinador del Departamento de Fisicomatemáticas**

**Dr. Ramsés E. Ramírez Gutiérrez**

**Puebla, Puebla. Noviembre 2014.**

## DEDICATORIAS

- ❖ A mis padres Luz María Sánchez Arroyo y Adán Martínez Peralta quienes me han apoyado toda mi vida, en especial a mi madre quien siempre ha estado ahí para mí desde el principio hasta el final, aun en los momentos más duros y difíciles de mi existencia.
  
- ❖ A mi hermana Diana Iris Martínez Sánchez ya que, aunque tomamos caminos distintos siempre he contado con su apoyo y, siendo yo su hermano mayor deseo ser un buen ejemplo para ella y apoyarla en todo lo que me sea posible.
  
- ❖ A mi hijo José Ignacio, que es la razón de ser de tanto esfuerzo, dedicación y empeño, no sólo en la realización de este trabajo, sino también en todos los aspectos de mi vida. Mi deseo más grande es ser el mejor ejemplo de vida para ti hijo y mi mayor logro será verte cumplir tus sueños contribuyendo en su realización.
  
- ❖ A todos mis familiares y seres queridos que ocupan un lugar especial en mi corazón y por supuesto en mi vida.

## AGRADECIMIENTOS

- ☞ A Dios, por haberme permitido concluir esta importante etapa de mi vida, sin ti Dios mío nada es posible.
- ☞ A mi madre por su cariño, comprensión y paciencia infinitos y por ser quien me enseñó lo más importante en mi vida hasta ahora que es confiar en mí mismo. A mi padre por su manera de ser conmigo, enseñarme, aconsejarme y corregirme cuando fue necesario. Ambos fueron indispensables para que este trabajo fuese posible.
- ☞ A todos mis familiares por su apoyo incondicional, paciencia y cariño, especialmente a mis abuelitos: Margarita Arroyo Pérez, José Felipe Joel Sánchez Cruz y a mis tíos: Elva Sánchez Arroyo, Roberto Rubén Ángulo López y Jorge Sánchez Arroyo, sin ustedes seguramente no hubiese podido concluir éste trabajo.
- ☞ A mis asesores; los doctores en ciencias Francisco Javier Meléndez Bustamante y Ramsés E. Ramírez Gutiérrez por su tiempo, apoyo y en especial por su paciencia y enseñanzas brindadas para hacer posible este trabajo.
- ☞ A mis sinodales; la doctora Roxana Licóna Ibarra, el doctor Julio Manuel Hernández Pérez y el m. c. Andrés Maximiliano Camacho Iyáñez por hacerme reconocer mis errores, pero sobre todo por ayudarme al mejoramiento de este trabajo.
- ☞ A mis compañeros de laboratorio de química teórica: Rosa Arenas Saldaña, Fabiola Villanueva Padilla, Lucy Pancoatl Moyotl, Sandra Leticia Castillejos Mosqueda, Lisset Noriega de los Santos y Abdiel Degollado Estrada de los cuales aprendí muchas cosas y pase gratos momentos.
- ☞ A todos los maestros que contribuyeron en mi formación académica, de verdad gracias por su paciencia, consejos y recomendaciones además del entusiasmo y empeño para dar sus clases.
- ☞ A mis amigos: Jesús Neftalí Sánchez Hernández, Alejandro Yáñez Cabrera, Aarón Colomoxcatl Cruz, José de Jesús Castillo Andrade y Sandra Mejía Cabildo quienes considere como mis hermanos y estuvieron prácticamente desde el principio hasta la culminación de la licenciatura. Sin ustedes no hubiera sido lo mismo y gracias a ustedes de verdad fue increíble.

Así mismo quiero agradecer a la vicerrectoría de investigación y estudios de posgrado por el apoyo brindado en la realización de los proyectos que le preceden a este trabajo de tesis.



Y a la coordinación nacional de becas para la educación superior por el apoyo proporcionado para la realización de esta tesis.



## PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

- ☐ Participación en la **“XI Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica”** con la presentación del cartel titulado **“Estudio teórico de La reactividad del ácido benzoico orto, meta y para sustituido mediante la energía libre de Gibbs y el MEP”** del 8 al 10 de noviembre del 2012 en el estado de México.
  
- ☐ Participación en la **“IX Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica”** con la presentación del cartel titulado: **“Estudio teórico de la reactividad del ácido benzoico orto, meta y para sustituido mediante la energía libre de Gibbs y el MEP”** del 22 al 26 de abril de 2013 en el estado de Veracruz.
  
- ☐ Participación en la **“XII Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica”** con la presentación del cartel titulado: **“La energía libre de Gibbs, el MEP y la función de Fukui empleadas como índices de reactividad del ácido benzoico orto, meta y para-sustituido”** del 13 al 16 de noviembre de 2013 en Juriquilla Querétaro.
  
- ☐ Participación en la **“10<sup>a</sup> reunión de la academia Mexicana de Química Orgánica”** con la presentación del cartel titulado: **“El  $\Delta G$ , el MEP y la función de la Fukui empleadas como índices de reactividad del ácido benzoico *o*, *m* y *p*-sustituido”** del 5 al 9 de mayo de 2014 en el estado de San Luis Potosí.

# INDICE

Contenido	No. de Página
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	7
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	9
<b>RESUMEN</b> .....	10
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	11
<b>II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	13
<b>III. JUSTIFICACIÓN</b> .....	13
<b>IV. ANTECEDENTES</b> .....	14
<b>V. HIPOTESIS</b> .....	14
<b>VI. OBJETIVOS</b>	
6.1 General.....	15
6.2 Específicos.....	15
<b>VII. Capítulo 1 Fundamentos Teóricos</b>	
7.1) La ecuación de Schrödinger.....	16
7.2) La aproximación de Born-Oppenheimer.....	19
7.3) El método Hartree-Fock.....	21
7.4) La densidad electrónica.....	22
7.5) El potencial electrostático.....	22
<b>VIII. Capítulo 2: Teoría de Funcionales de la densidad</b>	
8.1) Teoría de Funcionales de la densidad (DFT).....	24
8.1.1) Los teoremas de Hohenberg y Kohn.....	24
8.1.2) Ecuaciones de Kohn-Sham.....	26
8.1.3) Derivadas del potencial químico.....	28
8.1.3.1) Dureza y Blandura.....	29
8.2) Principio de los ácidos y bases duros y blandos (HSAB).....	30
8.3) La función de Fukui.....	31
<b>IX. Capítulo 3: Acidez y Basicidad</b>	
9.1) Fuerza de los ácidos y de las bases.....	33
9.2) Ácidos débiles.....	33

9.3) Ácidos y bases de Brønsted-Lowry.....	34
9.4) Relación entre la constante de acidez y la energía libre de Gibbs.....	34
9.5) El ácido benzoico.....	35
<b>X. Capítulo 4: Correlación de la estructura con la reactividad</b>	
10.1) Demandas electrónicas.....	37
10.2) La ecuación de Hammett.....	40
10.3) Teorías del efecto sustituyente.....	42
10.3.1) El efecto de resonancia.....	42
10.3.2) El efecto inductivo.....	43
<b>XI. METODOLOGÍA.....</b>	<b>44</b>
<b>XII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>46</b>
<b>XIII. CONCLUSIONES.....</b>	<b>54</b>
<b>XIV. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>55</b>
<b>APENDICE Z.1: Relación entre la constante de equilibrio y la energía libre de Gibbs.....</b>	<b>58</b>
<b>APENDICE Z.2: Ecuaciones empleadas para el cálculo de propiedades termodinámicas.....</b>	<b>63</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
7.2.1	Definición de las distancias entre los núcleos y los electrones involucrados en el operador Hamiltoniano para una molécula de hidrógeno	20
9.5.1	Esquema de disociación del ácido benzoico en medio acuoso empleando formulas lineo-angular y condensada.	35
9.5.2	Esquema del ácido benzoico Y-sustituido, en la posición <i>orto</i> , <i>meta</i> o <i>para</i> con respecto al grupo carboxilo	36
10.1.1	Modelo expresando el efecto en reactividades de centros nucleofílicos y electrofílicos en una molécula por sustituyentes electrodonadores y electroattractores respecto a hidrógeno.	37
10.1.2	Esquema general de la reacción de hidrolisis de ésteres <i>para</i> sustituidos por el grupo funcional Y, siendo <i>k</i> la constante de velocidad de la reacción.	38
10.1.3	Esquema general de la reacción de disociación del ácido benzoico <i>para</i> sustituido por el grupo funcional Y, siendo $K_a$ la constante de acidez.	39
10.2.1	Reacción general de disociación de ácidos benzoicos <i>meta</i> y <i>para</i> sustituidos con un sustituyente "Y" y reacción general de hidrolisis de ésteres <i>meta</i> y <i>para</i> sustituidos con un sustituyente "Y" análogos al ácido benzoico.	40
10.2.2	Gráfico de $\log(K_Y/K_H)$ (siendo $K_Y$ las constantes de acidez de ácidos benzoicos <i>para</i> sustituidos y $K_H$ la constante del acidez del ácido benzoico sin sustituir) contra $\log(k_Y/k_H)$ constantes de velocidad de hidrolisis de ésteres análogos al ácido benzoico	41
10.3.1	Modelo del efecto del sustituyente	42
11.1	Estructura general de los diferentes derivados del ácido benzoico. $Y_1$ , $Y_2$ , $Y_3$ representan las posiciones <i>orto</i> , <i>meta</i> y <i>para</i> respectivamente tomando como referencia al grupo carboxilo.	44
12.1	Correlación entre $\Delta G_{gas}^0$ y $pK_a$ experimental de los ácidos benzoicos <i>para</i> sustituidos.	47
12.2	Correlación entre $\Delta G_{gas}^0$ y $pK_a$ experimental de los ácidos benzoicos <i>meta</i> sustituidos	48
12.3	Gráficos de potencial electrostático molecular de las especies anionicas con grupos electrodonadores (véase figuras 9.5.2 y 11.1). A la izquierda se muestra la escala de colores y los correspondientes valores. Regiones azules corresponden a zonas ricas en densidad electrónica y las regiones	50

rojas indican regiones pobres en densidad electrónica.

12.4 Gráficos de potencial electrostático molecular de las especies aniónicas con grupos electroattractores (véase figuras 9.5.2 y 11.1). A la izquierda se muestra la escala de colores y los correspondientes valores. Regiones azules corresponden a zonas ricas en densidad electrónica y las regiones rojas indican regiones pobres en densidad electrónica. 51

12.5 Gráficos de la función de Fukui electrofílica ( $f^-$ ) de las especies aniónicas con sustituyentes electrodonadores (véase figuras 9.5.2, 11.1 y ecuación 8.3.5). El valor de isosuperficie empleado para cada sustituyente aparece al fondo a la derecha del primer derivado en cada fila. Las zonas color rojo y azul representan la parte positiva y negativa respectivamente de la función de Fukui. 52

12.6 Gráficos de la función de Fukui electrofílica ( $f^-$ ) de las especies aniónicas con sustituyentes electroattractores (véase figuras 9.5.2, 11.1 y ecuación 8.3.5). El valor de isosuperficie empleado para cada sustituyente aparece al fondo a la derecha del primer derivado en cada fila. Las zonas color rojo y azul representan la parte positiva y negativa respectivamente de la función de Fukui. 53

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
10.1.1	Constantes de velocidad para la hidrolisis de ésteres <i>para</i> sustituidos (véase figura 10.1.2) con respecto a cada sustituyente.	38
10.1.2	Constantes de acidez correspondientes a la disociación del ácido benzoico <i>para</i> sustituido (véase figura 10.1.3) con respecto a cada sustituyente Y	39
12.1	Energías libres de Gibbs absolutas en fase gas de las especies acidas en unidades atómicas.	46
12.2	Energías libres de Gibbs absolutas en fase gas de las especies anionicas en unidades atómicas.	46
12.3	Cambio en la energía libre de Gibbs de disociación en fase gas ( $\Delta G_{gas}^0$ ) en Kcal/mol de los diferentes derivados del ácido benzoico	46
12.4	Datos empleados en la correlación del $\Delta G_{gas}^0$ calculado teóricamente contra el $pK_a$ reportado experimentalmente de los ácidos benzoicos <i>para</i> sustituidos. En la cuarta columna se añaden las constantes de sustituyente también reportadas experimentalmente.	47
12.5	Datos empleados en la correlación del $\Delta G_{gas}^0$ calculado teóricamente contra el $pK_a$ reportado experimentalmente de los ácidos benzoicos <i>meta</i> sustituidos. En la cuarta columna se añaden las constantes de sustituyente también reportadas experimentalmente	48

## RESUMEN

El presente trabajo consiste en describir la reactividad de moléculas derivadas del ácido benzoico haciendo uso del cambio en la energía libre de Gibbs, el MEP y la función de Fukui generados a partir de cálculos teóricos empleando la teoría de funcionales de la densidad (DFT), los derivados son obtenidos intercambiando un hidrógeno del anillo aromático del ácido benzoico por un grupo funcional (sustituyente) en las posiciones *orto*, *meta* o *para*. Los grupos funcionales empleados en éste estudio son 6, 3 de carácter electro-donador y 3 de carácter electro-atractor, siendo los electro-atractores: el ciano (-CN), el nitro (-NO<sub>2</sub>) y el (trifluorometil)-sulfonilo (-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) y los electro-donadores: el metilo (-CH<sub>3</sub>), el metóxi (-OCH<sub>3</sub>) y el amino (-NH<sub>2</sub>). Por cada sustituyente se tienen 3 regioisómeros o 3 derivados del ácido benzoico de manera que en total se estudiaron 18 estructuras moleculares, todas éstas construidas con el programa Gauss View 5.0 y optimizadas al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(2d,2p) con el programa Gaussian 09.

La predicción de propiedades termoquímicas hace posible establecer cuantitativamente que especie de todos los derivados es la más reactiva, se hicieron dos correlaciones, una utilizando el  $\Delta G_{gas}^0$  teórico de los derivados *para* sustituidos del ácido benzoico con su respectivo valor de  $pK_a$  (medido en agua) reportado experimentalmente y otra análoga para los derivados *meta* sustituidos, siendo ambas muy buenas. De ambas correlaciones fue posible predecir el  $pK_a$  y la constante del sustituyente ( $\sigma$ ) para dos derivados con el grupo funcional -SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.

El análisis utilizando el potencial electrostático molecular (MEP) permite dilucidar como se distribuye la densidad electrónica en la estructura de cada molécula y como ésta se ve modificada debido a la naturaleza de cada sustituyente y entre los distintos regioisómeros con el mismo grupo funcional.

De manera complementaria, la función de Fukui (específicamente la  $f^-$ ) calculada para todas las especies anónicas generadas por la desprotonación ácida, siendo ésta un descriptor local permite predecir que átomos tienen carácter nucleofílico.

# I. INTRODUCCIÓN

A finales del siglo XVII Isaac Newton descubrió la mecánica clásica, es decir, las leyes del movimiento de los objetos macroscópicos. A principios del siglo XX, los Físicos encontraron que la mecánica clásica no describía correctamente el comportamiento de partículas tan pequeñas como los electrones, los núcleos de los átomos y las moléculas. El comportamiento de estas partículas está regido por un conjunto de leyes denominado mecánica cuántica.

La aplicación de la Mecánica Cuántica a los problemas de la Química establece la Química Cuántica y la implementación de esta teoría en computadores mediante algoritmos constituye la Química Computacional. La influencia de la Química Cuántica se manifiesta en todas las ramas de la Química, por ejemplo:

- a) En el área de Fisicoquímica se utiliza la química computacional para calcular (con ayuda de la mecánica estadística) propiedades termodinámicas de los gases tales como la entropía, la capacidad calorífica etc.; para interpretar los espectros moleculares lo que permite la determinación experimental de propiedades moleculares (por ejemplo, longitudes de enlace y ángulos de enlace, barreras de rotación interna, diferencias de energía entre isómeros conformacionales); que permiten calcular estados de transición de las reacciones químicas y estimar las constantes de velocidad, etc.
- b) En el área de química orgánica se usa la química computacional para estimar las estabilidades relativas de las moléculas, calcular las propiedades de los intermedios de reacción, investigar los mecanismos de las reacciones químicas y analizar los espectros de RMN.
- c) En el área de química analítica se utilizan de forma habitual los métodos espectroscópicos. Las frecuencias y las intensidades de las líneas de un espectro sólo pueden entenderse e interpretarse adecuadamente mediante el uso de la mecánica cuántica.
- d) Incluso el área de química inorgánica no podía ser la excepción, ya que con frecuencia se usa la teoría del campo ligando, un método mecano-cuántico

aproximado empleado para predecir y explicar las propiedades de los iones complejos de los metales de transición [1].

Así como la mecánica clásica está basada en las leyes de Newton, la ecuación de Schrödinger es la ecuación fundamental de la mecánica cuántica. Las soluciones a la ecuación de Schrödinger son las llamadas funciones de onda, integrando estas soluciones se obtiene una descripción mecano-cuántica completa de algún sistema en particular. Curiosamente la ecuación de Schrödinger sólo puede ser resuelta exactamente para el sistema más sencillo de todos, el átomo de hidrógeno, a partir de sistemas con más de un electrón ya sean átomos o moléculas es necesario emplear diversas metodologías tales como *ab initio*, mecánica molecular, empíricos o semi-empíricos etc. Dentro de los métodos *ab-initio* uno de los más importantes y fundamentales es el método Hartree-Fock, el cual nos da la representación de orbitales moleculares óptimos de la estructura electrónica de la molécula así como su función de onda. No obstante, empleando la metodología Hartree-Fock la función de onda se vuelve compleja a medida que aumenta la complejidad del sistema. Sin embargo otra metodología que actualmente está ganando bastante aceptación debido a su capacidad para predecir propiedades moleculares con bastante exactitud además de ofrecer un menor costo computacional (tiempos más rápidos de cálculo) es la teoría de funcionales de la densidad (DFT).

A diferencia de la función de onda, la densidad electrónica es conceptualmente mucho más simple, incluso puede ser determinada experimentalmente por métodos de difracción de rayos X o técnicas de difracción de electrones [2].

Por tanto el presente trabajo de investigación tiene como finalidad predecir la reactividad de ácidos derivados del ácido benzoico en términos de propiedades termodinámicas calculadas a partir de la teoría de funcionales de la densidad a modo de establecer una metodología para poder predecir propiedades termodinámicas experimentales a partir de las calculadas teóricamente, así como entender y dilucidar de qué manera cada grupo funcional debido a su naturaleza y a la posición en la que se encuentra en el anillo aromático (*orto*, *meta* o *para* con respecto al grupo carboxilo) modifica su medio ambiente electrónicamente haciendo uso del potencial electrostático molecular (MEP) además de predecir posibles

sitios de reacción nucleofílica en las especies aniónicas generadas por la desprotonación ácida calculando la función de Fukui electrofílica ( $f^-$ ).

## II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Considérese un par de regioisómeros los cuales tienen la misma fórmula molecular, el mismo número de enlaces y en este caso particular los mismos grupos funcionales. La cuestión fundamental es ¿Tendrán la misma reactividad? Lo más probable debido a la experiencia es que la respuesta sea no entonces ¿Cómo determinar cuantitativamente que especie es más reactiva? Y ¿Será posible establecer una correlación entre la estructura molecular con la reactividad? De ser así ¿qué propiedad será la más adecuada para este propósito?

## III. JUSTIFICACIÓN

Conocer la reactividad de una especie química particular es fundamental, pero poder predecir su reactividad es aún mejor, ya que dicta la pauta para poder predecir propiedades de compuestos emparentados que pudiesen resultar desconocidas y difíciles de determinar experimentalmente.

Sabiendo la importancia fundamental que poseen las propiedades termodinámicas en la comprensión de la reactividad de alguna especie química en particular, así como las posibles dificultades que conlleva la determinación o reproducibilidad experimental de dichas propiedades (especialmente cuando se trata de regioisómeros), surge la necesidad de utilizar diferentes herramientas o recursos tales como cálculos teóricos, los cuales permiten estimar o predecir dichas propiedades de manera relativamente sencilla y eficiente.

## IV. ANTECEDENTES

Actualmente gracias al creciente desarrollo de la química computacional ha sido posible obtener buenas correlaciones entre descriptores teóricos y constantes de equilibrio ácido-base en fase gas de compuestos orgánicos tales como: aminas, alcoholes y tioles [3-5].

Catalan y Palomar han investigado la acidez en fase gas de un determinado número de especies y han mostrado que cálculos con el método B3LYP y los grupos de bases 6-311+G(d) y 6-311+G(3df, 3dp) correlacionan bien con los datos experimentales [6].

Por otra parte, en años recientes el potencial electrostático ha sido una herramienta ampliamente usada en estudiar procesos tanto nucleofílicos como electrofílicos, incluyendo interacciones por puente de hidrógeno y en particular empleado en estudios que involucran la identificación de características clave necesarias para el “reconocimiento” de una molécula por otra, como en interacciones enzima-sustrato y droga receptor, es por ello que Jorge M. Seminario y colaboradores han estudiado diversas especies químicas haciendo uso del MEP utilizándolo como guía para la interpretación y predicción del comportamiento reactivo molecular [7].

No obstante, Pablo López y Francisco Méndez han mostrado que resulta mucho más conveniente utilizar la función de Fukui para el estudio de procesos nucleofílicos, electrofílicos en incluso por radicales libres, ya que permite dilucidar y predecir que átomos presentes en la estructura molecular son los que intervienen en determinada reacción [8].

## V. HIPOTESIS

Se pretende, obtener buenas correlaciones entre el  $\Delta G_{gas}^0$  calculado teóricamente y el  $pK_a$  experimental de los derivados del ácido benzoico *meta* y *para* sustituido y con ello predecir adecuadamente la constante de sustituyente del grupo funcional  $-\text{SO}_2\text{CF}_3$  aprovechando que el  $\Delta G_{gas}^0$  es una propiedad relativamente sencilla de calcular, además se espera evidenciar los distintos efectos debido a la naturaleza de cada sustituyente en los diferentes derivados haciendo uso del MEP así como predecir adecuadamente posibles sitios de reacción nucleofílica en las especies aniónicas empleando la función de Fukui.

## VI. OBJETIVOS

### 6.1 General

Describir la reactividad de especies ácidas derivadas del ácido benzoico empleando descriptores teóricos a partir de la teoría de funcionales de la densidad.

### 6.2 Específicos

- ✓ Optimizar la geometría de las moléculas al nivel de teoría B3LYP3/6-311++G(2d,2p).
- ✓ Calcular el  $\Delta G_{gas}^0$  de todas las especies (ácidos y aniones).
- ✓ Correlacionar el  $\Delta G_{gas}^0$  contra el  $pK_a$ (experimental) de los derivados *meta* y *para* sustituidos del ácido benzoico y predecir la correspondiente constante de sustituyente para el para el grupo funcional  $-SO_2CF_3$  respectivamente.
- ✓ Obtener el MEP de todas las especies anionicas.
- ✓ Calcular la función de Fukui electrofílica de las de las diferentes especies anionicas.

## VII. Capítulo 1 Fundamentos Teóricos

### 7.1) La ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger es la ecuación fundamental de la mecánica cuántica. Las soluciones a esta ecuación son llamadas funciones de onda. En este trabajo se empleará la ecuación de Schrödinger que no depende del tiempo, cuyas soluciones son llamadas funciones de onda de estado estacionario debido a que ellas son independientes del tiempo. Sin embargo, no es posible deducir la ecuación de Schrödinger ya que es considerada un postulado fundamental o axioma de la mecánica cuántica así como las leyes de Newton en la mecánica clásica, pero si es posible probar que es plausible. Comenzando con la ecuación de onda clásica unidimensional por simplicidad:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad \dots (7.1.1)$$

Siendo  $v$  la velocidad de propagación de la onda. Estableciendo la función  $u(x, t) = \psi(x) \cos(\omega t)$  donde  $\psi(x)$  es el factor espacial de la amplitud de  $u = u(x, t)$  y  $\cos(\omega t)$  expresa la parte temporal, sustituyendo esta definición en la ecuación 7.1.1 se obtiene:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) = 0 \quad \dots (7.1.2)$$

Usando el hecho de que  $\omega = 2\pi\nu$  y que  $\nu\lambda = v$ , la ecuación 7.1.2 llega a ser:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi(x) = 0 \quad \dots (7.1.3)$$

Ahora se introducirá la idea de ondas y materia de De Broglie en la ecuación 7.1.3. La energía total de la partícula es la suma de su energía cinética y su energía potencial:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad \dots (7.1.4)$$

Donde  $p = mv$  es el momento de la partícula y  $V(x)$  es la energía potencial. Si resolvemos la ecuación 7.1.4 para el momento se obtiene:

$$p = \{2m[E - V(x)]\}^{1/2} \quad \dots (7.1.5)$$

De acuerdo con la fórmula de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\{2m[E - V(x)]\}^{1/2}} \quad \dots (7.1.6)$$

Siendo  $h$  la constante de Planck. Sustituyendo la ecuación 7.1.6 en la ecuación 7.1.3 y usando el hecho de que  $\hbar = h/2\pi$  se obtiene:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0 \quad \dots (7.1.7)$$

Reordenando la ecuación 7.1.7 es posible escribirla de forma equivalente como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad \dots (7.1.8)$$

La ecuación 7.1.8 es la ecuación de Schrödinger, una ecuación diferencial cuya solución  $\psi(x)$ , describe una partícula de masa  $m$  moviéndose en un campo de potencial descrito por  $V(x)$ . Es posible formular la ecuación de Schrödinger como un problema de valor propio, la ecuación 7.1.8 puede reescribirse como:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad \dots (7.1.9)$$

Si denotamos el operador en corchetes por  $\hat{H}$  (operador Hamiltoniano), entonces la ecuación 7.1.9 queda:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad \dots (7.1.10)$$

(Un operador es un símbolo que te dice que hagas algo a lo que sigue del símbolo). Notar que el resultado de operar en la función  $\psi(x)$  por  $\hat{H}$  simplemente da  $\psi(x)$  de nuevo, únicamente multiplicada por un factor constante. Claramente  $\hat{H}$  y  $\psi(x)$  tienen una relación muy especial. La función  $\psi(x)$  es llamada una función propia del operador  $\hat{H}$ , y  $E$  es

llamado un valor propio. El problema de determinar  $\psi(x)$  y  $E$  empleando el operador  $\hat{H}$  es llamado un problema de valor propio.

El operador Hamiltoniano para el caso tridimensional está definido como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \quad \dots (7.1.11)$$

Siendo el operador Laplaciano definido de la siguiente manera:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \dots (7.1.12)$$

Por tanto, insertando la definición del operador Laplaciano en la ecuación 7.1.11 se tiene:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad \dots (7.1.13)$$

Para el sistema más sencillo de todos, el átomo de hidrogeno, la energía potencial está dada por:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \dots (7.1.14)$$

Por supuesto suponemos al protón fijo en el origen del sistema de coordenadas y al electrón de masa  $m_e$  interactuando con el protón a través de una distancia  $r$ , siendo  $e$  la carga del protón y  $\epsilon_0$  la constante de permisividad en el vacío. Por lo tanto, el operador Hamiltoniano para el átomo de hidrógeno es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \dots (7.1.15)$$

De manera que la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrogeno queda:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi \quad \dots (7.1.16)$$

No se pretende resolver la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, pero si pretendemos utilizarla para insertar la definición de unidades atómicas, ya que el uso de estas simplifica las ecuaciones empleadas en cálculos atómicos y moleculares. Es fácil demostrar que:

$$\frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = E_h \quad \dots (7.1.17)$$

Siendo  $E_h$  la unidad de energía en unidades atómicas llamada Hartree y  $a_0$  el radio de Bohr ( $1E_h = 4.3597 \times 10^{-18} J$ ). Insertando la definición de la ecuación 7.1.17 en la ecuación A.16 y notando que el operador  $\nabla^2$  tiene unidades de  $(distancia)^{-2}$  la ecuación 7.1.16 queda:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right] \psi = \epsilon \psi \quad \dots (7.1.18)$$

Con  $\epsilon = E/E_h$  siendo la ecuación 7.1.18 la ecuación de Schrödinger en unidades atómicas [9].

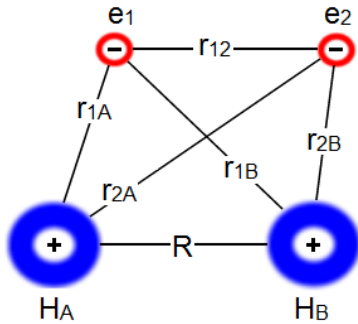
## 7.2) La aproximación de Born-Oppenheimer

Para ilustrar la aproximación de Born-Oppenheimer por simplicidad, se considerará la molécula neutral más sencilla,  $H_2$ . El operador Hamiltoniano para una molécula de hidrógeno está dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2) - \frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad \dots (7.2.1) \end{aligned}$$

En la ecuación 7.2.1,  $M$  es la masa de cada núcleo de hidrógeno,  $m_e$  es la masa del electrón, los subíndices  $A$  y  $B$  se refieren a los núcleos de los átomos individuales, los subíndices 1 y 2 se refieren a los electrones individuales, y las varias distancias  $r_{1A}$ ,  $r_{1B}$ , etc. son ilustradas en la figura 7.2.1. Los dos primeros términos del operador Hamiltoniano en la ecuación 7.2.1 corresponden a la energía cinética de los dos núcleos; los siguientes

dos términos corresponden a la energía cinética de los dos electrones, los cuatro términos negativos subsiguientes describen las contribuciones de la energía potencial que surgen de la atracción entre los núcleos y los electrones; y los dos términos positivos finales surgen debido a la repulsión electrón-electrón y núcleo-núcleo respectivamente.



**Figura 7.2.1** Definición de las distancias entre los núcleos y los electrones involucrados en el operador Hamiltoniano para una molécula de hidrógeno.

Debido a la gran diferencia entre las masas de los núcleos y los electrones, podemos razonablemente ver el núcleo en posición fija respecto al movimiento de los electrones. Bajo una aproximación semejante, los términos de energía cinética de los núcleos (los primeros dos términos en el operador Hamiltoniano, ecuación 7.2.1) pueden ser tratados separadamente. Ésta aproximación de despreciar el movimiento nuclear es llamada la aproximación de Born-Oppenheimer. Despreciando los términos de energía nuclear en la ecuación 7.2.1 nos da el operador Hamiltoniano para el movimiento de los electrones alrededor de los dos núcleos fijos en una separación internuclear:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad \dots (7.2.2)$$

Ya que los núcleos son considerados para estar fijos, la cantidad  $R$  en la ecuación 7.2.2 es tratada como un parámetro (la repulsión entre los núcleos es considerada constante). Expresando el operador Hamiltoniano en unidades atómicas [10]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad \dots (7.2.3)$$

De manera más general, el operador Hamiltoniano electrónico para un sistema con  $N$  electrones en el campo de  $M$  núcleos está definido como:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} \quad \dots (7.2.4)$$

(Notar que al ser R un parámetro, cualquier constante añadida a un operador únicamente añade al operador valores propios y no tiene efecto en las funciones propias del operador). Siendo  $Z_A$  el número atómico del núcleo A. [11].

Aun empleando la aproximación de Born-Oppenheimer, la ecuación de Schrödinger para la molécula de hidrogeno no puede ser resuelta exactamente, el término  $1/r_{12}$ , llamado termino de repulsión interelectrónica es el directamente responsable de esta dificultad. Cuando la búsqueda de la solución de la ecuación de Schrödinger se realiza evaluando de forma exacta las expresiones matemáticas que van surgiendo, se dice que estamos ante un método *ab-initio* (a primeros principios), a diferencia de cuando en el proceso se utiliza información experimental para facilitar el problema, en cuyo caso el método se conoce como semiempírico. Uno de los principales métodos *ab-initio* empleados para la solución de la ecuación de la ecuación de Schrödinger es el método Hatree-Fock el cual discutiremos a continuación.

### 7.3) El método Hartree-Fock

La función de onda de un sistema de  $N$  electrones es una función de  $4N$  coordenadas,  $3N$  coordenadas espaciales  $(x, y, z)$ , y  $N$  coordenadas de spin  $\sigma$ .

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N); \quad \mathbf{r}_i \rightarrow (x_i, y_i, z_i, \sigma_i) \quad \dots (7.3.1)$$

La dependencia de la función de onda con el spin electrónico se introduce en la mecánica cuántica como una hipótesis adicional. En la teoría de orbitales moleculares, los electrones se asignan a un conjunto de funciones mono-electrónicas o spin-orbitales ( $u_N(\mathbf{r}_i)$ ), los cuales se escriben como el producto de una parte espacial (orbital molecular  $\psi_a(x_i, y_i, z_i)$ ) y una función de spin ( $\alpha(\sigma_i)$  o  $\beta(\sigma_i)$ ). Los orbitales moleculares se determinan mediante el método de Hartree-Fock, en el cual la función de onda se construye como un producto antisimetrizado de spin-orbitales llamado determinante de Slater  $\Psi$ :

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(\mathbf{r}_1) & u_2(\mathbf{r}_1) & \dots & u_N(\mathbf{r}_1) \\ u_1(\mathbf{r}_2) & u_2(\mathbf{r}_2) & \dots & u_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ u_1(\mathbf{r}_N) & u_2(\mathbf{r}_N) & \dots & u_N(\mathbf{r}_i) \end{vmatrix} \quad \dots (7.3.2)$$

Donde las  $u_N$ 's en la ecuación C.2 son spin orbitales ortonormales. Notar que  $\Psi(1,2, \dots, N)$  cambia de signo si dos electrones (columnas) son intercambiados y desaparece si cualquiera de los dos electrones ocupa el mismo spin orbital (dos columnas idénticas) por tanto la función de onda electrónica cumple los requerimientos de antisimetría y por ende el principio de exclusión de Pauli [12].

#### 7.4) La densidad electrónica

Esta es una función de la posición y proporciona el número de electrones por unidad de volumen. A partir de la función de onda de multielectrónica, se obtiene de la integral:

$$\rho(x_1, y_1, z_1) = \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\sigma_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = N \quad (7.4.1)$$

La densidad electrónica integra al número de electrones N y ha sido estudiada exhaustivamente. La densidad electrónica de un átomo en su estado basal decrece monótonicamente conforme la distancia al núcleo aumenta. La determinación experimental de  $\rho$  de una molécula conlleva medidas de intensidades de difracción de rayos X de cristales moleculares, o intensidades de difracción electrónica de gases [13].

#### 7.5) El potencial electrostático

El potencial electrostático  $V(\mathbf{R})$  es una propiedad molecular que permite, desde un punto de vista clásico, estudiar la forma en que las moléculas interactúan. El potencial electrostático evalúa la energía de interacción entre la molécula (distribución electrónica molecular más los núcleos atómicos que la soportan) y una carga unitaria de prueba en la posición R, considerando que la distribución electrónica no se ve afectada por la presencia de dicha carga.

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d\mathbf{r} \quad \dots (7.5.1)$$

El primer término es la contribución de los núcleos y el segundo es la contribución de la distribución de carga electrónica molecular, extendiéndose la integral sobre todo el espacio. Para calcular el potencial electrostático molecular, se obtiene primero una función de onda electrónica aproximada para la geometría de equilibrio y se utiliza la ecuación D.1 para evaluar la densidad electrónica que se empleará en E.1.

La densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  indica cómo está distribuida la carga de una molécula en cada punto  $\mathbf{r}$  del espacio, mientras que el potencial electrostático molecular indica la energía de interacción entre una carga de prueba en la posición  $\mathbf{R}$  y la distribución de cargas nucleares y electrónicas.

La ecuación E.1 muestra que  $V(\mathbf{R})$  es una suma de una contribución positiva viniendo del núcleo y una negativa viniendo de los electrones; su signo en alguna región particular depende, por consiguiente, de si el efecto de los núcleos o los electrones son dominantes en aquella región. Un electrófilo aproximándose inicialmente se adjuntará a aquellas regiones en que  $V(\mathbf{R})$  es negativo y particularmente a los puntos donde  $V(\mathbf{R})$  tiene sus valores más negativos (el mínimo local, o  $V_{min}$ ). En el curso del uso muy extensivo del potencial electrostático en interpretar y predecir el comportamiento reactivo de las moléculas, encontramos que regiones negativas están asociadas con tres características a) heteroátomos con pares de electrones solitarios, b) regiones  $\pi$  de moléculas insaturadas y c) regiones de enlace de hidrocarburos tensionados. Por ejemplo, en el caso de la molécula de agua, el potencial electrostático es negativo en torno al átomo de oxígeno, pero positivo alrededor de los átomos de hidrógeno. Cuando dos moléculas se aproximan entre sí, el potencial electrostático puede dar indicios de lo que ocurrirá. Una región molecular con un potencial electrostático negativo indica una región en la que la presencia electrónica domina y, por tanto, será susceptible de sufrir un ataque electrofílico [14].

## VIII. Capítulo 2: Teoría de Funcionales de la densidad

No obstante aunque actualmente es posible obtener resultados muy precisos de una gran variedad de sistemas químicos mediante métodos tradicionales de la química cuántica, sigue vigente el interés por ampliar el campo de acción de la teoría, mediante métodos que alcancen una gran precisión a un cada vez menor costo computacional, además de permitir transformar dichos resultados (energías totales, geometrías moleculares, densidades electrónicas, etc.) y enmarcarlos en un formalismo que permita una más fácil interpretación. En años recientes, la teoría de funcionales de la densidad, DFT, ha surgido como una herramienta poderosa que ha permitido agilizar el cálculo de la estructura electrónica de átomos y moléculas al mismo tiempo que permite definir conceptos químicos adecuados para la descripción de la reactividad [15].

### 8.1) Teoría de Funcionales de la densidad (DFT)

Los inicios de la teoría de funcionales de la densidad pueden ubicarse en los trabajos de Thomas y Fermi en 1927, así como de Dirac en 1930. Pero fueron los trabajos de Hohenberg y Kohn en 1964 y de Kohn y Sham en 1965 los que sentaron las bases firmes de esta teoría. [16].

#### 8.1.1) Los teoremas de Hohenberg y Kohn.

El primer teorema de Hohenberg-Kohn legitima el uso de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  como variable básica. Establece que: *el potencial externo  $v(\mathbf{r})$  es determinado por la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$* . Ya que  $\rho(\mathbf{r})$  determina el número de electrones, se deduce que  $\rho(\mathbf{r})$  también determina la función de onda del estado fundamental  $\psi$  y todas las demás propiedades electrónicas del sistema.  $v(\mathbf{r})$  es el potencial debido a los núcleos del sistema molecular:

$$v(\mathbf{r}) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \quad \dots (8.1.1.1)$$

Siendo  $\mathbf{R}_A$  y  $Z_A$  la posición y la carga nuclear del átomo  $A$  respectivamente.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que: *para una función  $\rho_t(\mathbf{r})$  de prueba tal que  $\rho_t(\mathbf{r}) \geq 0$  en todo el espacio y que  $\int \rho_t(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ , se cumple:*

$$E_0 \leq E_v[\rho_t(\mathbf{r})] \quad \dots (8.1.1.2)$$

Siendo  $E_0$  la energía exacta del sistema y  $E_v$  el funcional de la densidad evaluado en la densidad de prueba  $\rho_t(\mathbf{r})$ . La igualdad solo se obtiene si  $\rho_t(\mathbf{r})$  coincide con  $\rho_0(\mathbf{r})$ , la densidad exacta del sistema. Este teorema establece un principio variacional en el que la variable es la función  $\rho_t(\mathbf{r})$ .

En el funcional de la densidad  $E_v[\rho(\mathbf{r})]$  pueden identificarse los siguientes términos:

$$E_v[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad \dots (8.1.1.3)$$

$T[\rho(\mathbf{r})]$  es la energía cinética electrónica,  $V_{ne}[\rho(\mathbf{r})]$  es la energía de atracción núcleo-electrón y  $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$  es la energía de repulsión electrónica. A partir de la ecuación anterior, el funcional de energía puede reescribirse como:

$$E_v[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \dots (8.1.1.4)$$

Siendo

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad \dots (8.1.1.5)$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] \quad \dots (8.1.1.6)$$

$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$  es un funcional independiente del potencial externo y por tanto se considera un funcional universal de  $\rho(\mathbf{r})$ .

El término  $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$  puede ser escrito como:

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = J[\rho(\mathbf{r})] + K[\rho(\mathbf{r})] \quad \dots (8.1.1.7)$$

Siendo  $J[\rho(\mathbf{r})]$  la energía de repulsión electrónica clásica y  $K[\rho(\mathbf{r})]$  es un término no clásico que contiene lo que se denomina energía de intercambio y correlación.

Asumiendo que el funcional  $E[\rho(\mathbf{r})]$  es diferenciable, el principio variacional requiere que la densidad del estado basal satisfaga la expresión:

$$\delta \left\{ E_v[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad \dots (8.1.1.8)$$

Lo que conduce a la ecuación de Euler-Lagrange:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \dots (8.1.1.9)$$

La solución de la ecuación 8.1.1.9 conduce a la densidad del estado fundamental del sistema, de la cual, es posible determinar la energía del estado fundamental. En estas expresiones,  $\mu$  es un multiplicador de Lagrange (el potencial químico) que permite introducir la restricción que debe cumplir la densidad de integrar al número de electrones correcto. Este multiplicador no solo resulta ser un parámetro necesario para la búsqueda de la solución, sino que tiene propiedades que lo hacen de gran interés en la descripción de la reactividad química.

Esta ecuación puede considerarse análogo de la ecuación de Schrödinger y puede ser usada para determinar la densidad del estado basal. En esta reformulación de la mecánica ondulatoria la variable más significativa es la densidad electrónica y esto la hace un marco teórico descriptivo de mayor simplicidad pero de gran alcance.

Si se conociera la forma exacta de  $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ , contaríamos con una forma alternativa y exacta para conocer las propiedades electrónicas del sistema. Aun cuando esta forma exacta no está disponible, el contar con una forma explícita aproximada permitiría aplicar este método a cualquier sistema.

### 8.1.2) Ecuaciones de Kohn-Sham

Una forma práctica de aplicar la ecuación 8.1.1.9 fue establecida por Kohn y Sham mediante la introducción de orbitales para describir la densidad. Si se parte de un sistema de referencia constituido por N electrones no interactuantes descritos por el operador Hamiltoniano:

$$H_{ref} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{i=1}^N v_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N h_{ref,i} \quad \dots (8.1.2.1)$$

$h_{ref,i}$  describe a un sistema que no incluye la interacción electrón-electrón pero que tiene una densidad electrónica igual a la del sistema interactuante. El funcional de energía cinética del sistema de referencia puede escribirse como:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^* \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Psi_i d\tau \quad \dots (8.1.2.2)$$

Además los spin-orbitales  $\Psi_i$  se utilizan para construir la densidad electrónica:

$$\rho = \int \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2 d\sigma \quad \dots (8.1.2.3)$$

Al introducir la expresión del funcional de energía cinética en la ecuación 8.1.1.5 esta fórmula queda de la siguiente forma:

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \dots (8.1.2.4)$$

$J[\rho]$  es la energía de interacción coulombica clásica.  $E_{xc}[\rho]$  es el término de energía de intercambio-correlación que contiene la diferencia entre la energía cinética exacta y  $T_s[\rho]$ , la parte no clásica de  $V_{ee}[\rho]$  y la corrección de auto-interacción para  $J[\rho]$ .

La ecuación de Euler se transforma en:

$$\mu = v_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \dots (8.1.2.5)$$

Aquí se introduce el potencial efectivo definido como:

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad \dots (8.1.2.6)$$

$v_{xc}(\mathbf{r})$  es el potencial de intercambio correlación.

Lo anterior transforma la ecuación de Euler-Lagrange en las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r})\right)\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i \quad \dots (8.1.2.7)$$

Los orbitales  $\Psi_i$  que resultan del proceso anterior se denominan orbitales de Kohn-Sham. Las ecuaciones de Kohn-Sham pueden verse como el resultado de la búsqueda variacional de los orbitales que minimizan el funcional de energía, con la restricción de ortonormalidad de los orbitales [17].

Aunque no se tiene una expresión exacta para  $v_{xc}(\mathbf{r})$ , se cuenta con expresiones que le dan forma práctica el método. Inicialmente se utilizó la llamada aproximación de la densidad local (LDA). En esta aproximación, que es la más simple, se introduce la densidad de energía de intercambio y correlación y se considera que depende sólo de la densidad electrónica [18].

Cuando se consideran funcionales que involucran no sólo a la densidad sino a sus gradientes, se tiene lo que se conoce como un funcional no local, o corregido por gradientes. Una de las implementaciones no locales para  $v_{xc}(\mathbf{r})$  más utilizadas es la conocida como el funcional B3LYP. Su rendimiento ha sido evaluado intensivamente, en particular en el cálculo de propiedades termodinámicas [19].

### 8.1.3 Derivadas del potencial químico

El cambio en el potencial químico  $\mu$  puede evaluarse a partir de su dependencia en el número de electrones y el potencial externo,  $\mu = \mu(N, v(\mathbf{r}))$ :

$$\delta\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{v(\mathbf{r})} dN + \int \left(\frac{\delta\mu}{\delta v(\mathbf{r})}\right)_N \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \dots (8.1.3.1)$$

Definiendo las derivadas que aparecen en la expresión anterior de la siguiente manera:

$$\eta = \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{v(\mathbf{r})} \quad y \quad f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta\mu}{\delta v(\mathbf{r})}\right)_N \quad \dots (8.1.3.2)$$

Por tanto, la expresión 8.1.3.1 queda:

$$\delta\mu = \eta dN + \int f(\mathbf{r})\delta v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \dots (8.1.3.3)$$

La ecuación 8.1.3.3 constituye la pieza fundamental en el estudio de la reactividad química y en ella aparecen dos cantidades sumamente importantes, la dureza  $\eta$  y la función de Fukui  $f(\mathbf{r})$  [20].

### 8.1.3.1 Dureza y Blandura

La primera derivada de  $\mu$  con respecto al número de electrones se conoce como la dureza:

$$\eta = \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(\mathbf{r})} \quad \dots (8.1.3.1.1)$$

La dureza representa la resistencia del potencial químico al cambio en el número de electrones.

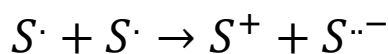
Al inverso de la dureza se le llama blandura  $S$ :

$$S = \frac{1}{\eta} = \left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{v(\mathbf{r})} \quad \dots (8.1.3.1.2)$$

En la aproximación de diferencias finitas, las derivadas que definen tanto la dureza como la blandura pueden evaluarse fácilmente utilizando la afinidad electrónica (AE) y el potencial de ionización (PI):

$$\eta = PI - AE \quad S = \frac{1}{PI - AE} \quad \dots (8.1.3.1.3)$$

El significado físico de la dureza puede apreciarse mejor considerando el proceso siguiente, en el cual existe la transferencia de un electrón entre dos átomos o moléculas de la misma especie:



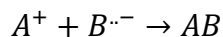
El cambio de energía en esta reacción es  $\Delta E = PI - AE$ , cuya relación con la dureza es inmediata. Dureza pequeña o cero significa que es fácil para los electrones ir de S a S; S es una especie suave [21].

La dureza y la blandura son términos que han estado en el vocabulario químico desde los tempranos 1950 o antes. El trabajo definitivo en introducir estos conceptos fue el artículo de Pearson (1963), las características generales de especies duras y blandas son:

- *Base blanda*: átomo donador que tiene alta polarizabilidad y baja electronegatividad, fácilmente oxidable y está asociado con orbitales vacíos de baja energía.
- *Base dura*: átomo donador que tiene baja polarizabilidad y alta electronegatividad, difícil de oxidar y está asociado a tener orbitales vacíos de alta energía.
- *Ácido blando*: átomo aceptor con carga positiva baja, de gran tamaño y con electrones externos fácilmente excitables.
- *Ácido duro*: átomo aceptor que tiene alta carga positiva y tamaño pequeño, y no tiene electrones externos fácilmente excitables.

## 8.2) Principio de los ácidos y bases duros y blandos (HSAB)

Los conceptos de dureza y blandura fueron introducidos en la química por Pearson a principios de los años sesenta en relación con el estudio generalizado de las reacciones ácido-base de Lewis.



Donde A es un aceptor de electrones o ácido de Lewis y B es un donador electrónico o base de Lewis. Pearson encontró la necesidad de introducir los términos duro y blando debido a la imposibilidad de entender reacciones ácido-base en la base de un parámetro por especie. Pearson estableció el principio de ácidos y bases duros y blandos (HSAB) como sigue:

*“Tanto cinética como termodinámicamente, los ácidos duros prefieren coordinarse con las bases duras y los ácidos blandos prefieren a las bases blandas”.*

Las ecuaciones  $F.3.1.1$  y  $F.3.1.2$  además de definir la dureza y la blandura sientan las bases para una demostración formal del principio HASB [22].

### 8.3) La función de Fukui

Se ha reconocido el importante papel que juega el potencial químico y resulta igualmente importante describir la manera en que se modifica cuando las variables que definen el sistema cambian. Si consideramos al potencial químico como una función del número de electrones y un funcional del potencial externo, la ecuación 8.1.3.1 nos describe la forma en que estas cantidades están relacionadas.

Cuando dos reactivos se aproximan, la cantidad  $\delta\mu$  mide la extensión de la reacción. El primer término de la ecuación 8.1.3.1 sólo incluye cantidades globales y es menos sensible a la dirección que siguen los reactivos al aproximarse al inicio de la reacción. El segundo término mide la reactividad química en un sentido semejante al que lo hacen los orbitales frontera en el contexto de la función de onda. La función  $f(\mathbf{r})$  es una cantidad local y Parr y Yang propusieron originalmente que:

*“Cuando dos sitios tienen disposición semejante a reaccionar con un reactivo dado, el reactivo prefiere aquel que se asocia con una mayor respuesta en el potencial químico del sistema”*

Por tanto se espera que una molécula sea más susceptible a ser atacada en las zonas en donde se produce un mayor cambio del potencial químico.

Se esperan tres diferentes funciones de Fukui de acuerdo a la dirección del cambio en  $N$ , lo que indica que la función de Fukui toma diferentes valores dependiendo del comportamiento del sitio reactivo:

$f^+(\mathbf{r})$ , corresponde a la derivada por la derecha, se utiliza cuando  $N$  se incrementa, describe a una especie que aceptará de electrones (electrófilo) y mide la reactividad hacia un ataque nucleofílico (tomando el sistema como referencia).

$$f^+(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^+ \quad \dots (8.3.1)$$

$f^-(\mathbf{r})$ , la derivada por la izquierda, se utiliza cuando  $N$  disminuye, describe a una especie donadora de electrones (nucleófilo) y mide la reactividad hacia un ataque electrofílico.

$$f^-(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^- \quad \dots (8.3.2)$$

$f^0(\mathbf{r})$ , se utiliza en el caso de reacciones en que no hay transferencia de carga (reacciones entre radicales). Para evaluarla se recomienda usar el promedio de las dos funciones anteriores.

$$f^0(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^0 = \frac{1}{2} (f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r})) \quad \dots (8.3.3)$$

La aproximación de diferencias finitas para un sistema de  $N_0$  electrones, las funciones anteriores toman la forma:

$$f^+(\mathbf{r}) = \rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0}(\mathbf{r}) \quad \dots (8.3.4)$$

$$f^-(\mathbf{r}) = \rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0-1}(\mathbf{r}) \quad \dots (8.3.5)$$

$$f^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (\rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0-1}(\mathbf{r})) \quad \dots (8.3.6)$$

Donde  $\rho_{N_0}(\mathbf{r})$ ,  $\rho_{N_0+1}(\mathbf{r})$  y,  $\rho_{N_0-1}(\mathbf{r})$  son las densidades electrónicas de los sistemas electrónicos con un número de electrones  $N_0$ ,  $N_0 + 1$  y,  $N_0 - 1$  respectivamente.

La función de Fukui es una función en el espacio tridimensional y por tanto tiene un valor para cada punto del espacio, además es posible representarla gráficamente [23].

## IX. Capítulo 3: Acidez y Basicidad

Comprender el comportamiento de ácidos y bases es esencial en cualquier rama de la ciencia que tenga algo que ver con la química. El principio de ácidos y bases duros y blandos propuesto por Pearson discutido en el capítulo anterior nace a partir de las definiciones ácido base de Lewis, quien define un ácido como toda especie química capaz de aceptar electrones y una base como toda especie química capaz de donar electrones. Sin embargo, esta definición no es la única válida para las diferentes especies químicas en general. En este capítulo por practicidad introduciremos otras definiciones de acidez.

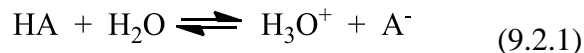
De acuerdo con Arrhenius, un ácido es una sustancia que aumenta la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ion hidronio) cuando se añade al agua. Al revés, una base disminuye la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y necesariamente requiere un aumento de la concentración de  $\text{OH}^-$  (ion hidróxido) en disolución acuosa. La palabra “prótico” designa a todo proceso químico de transferencia de  $\text{H}^+$  de una molécula a otra. La especie  $\text{H}^+$  también se llama un protón, porque es lo que queda cuando un átomo de hidrógeno pierde su electrón. El ion hidronio,  $\text{H}_3\text{O}^+$  es una combinación de  $\text{H}^+$  con agua. Aunque  $\text{H}_3\text{O}^+$  es una representación más exacta que  $\text{H}^+$  de cómo se encuentra el ion hidrógeno en disolución acuosa usualmente por simplicidad se escribe  $\text{H}^+$ .

### 9.1) Fuerza de los ácidos y de las bases

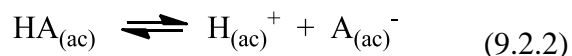
Los ácidos y bases se denominan comúnmente fuertes o débiles, dependiendo de si reaccionan casi “por completo” o sólo “parcialmente” para producir  $\text{H}^+$  u  $\text{OH}^-$ . Dado que hay una serie continua de posibilidades de una reacción parcial, no hay distinción clara entre débiles y fuertes. Sin embargo algunos compuestos reaccionan tan completamente que bien se pueden llamar ácidos o bases fuertes, y por convención todo lo demás se llama débil.

### 9.2) Ácidos débiles

Todos los ácidos débiles designados HA, reaccionan con agua cediéndole un protón de acuerdo con la siguiente reacción:



Que significa exactamente lo mismo que:



A esta reacción le corresponde una constante de equilibrio denominada constante de disociación ácida “ $K_a$ ” que en función de la concentración de cada especie, está definida de acuerdo con la reacción 9.2.2:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (9.2.3)$$

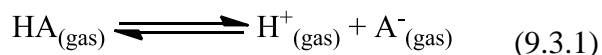
Por definición, un ácido débil es aquel que se disocia sólo parcialmente en agua, por ende la constante de acidez de un ácido débil es pequeña.

Por convención es más práctico utilizar  $pK_a$  en lugar de  $K_a$ ; siendo el  $pK_a$  definido como:

$$pK_a = -\log_{10}(K_a) \quad (9.2.4)$$

### 9.3) Ácidos y bases de Brönsted-Lowry

Brönsted y Lowry definieron los ácidos como donadores de protones, y las bases como aceptores de protones. Esta definición de acidez es más general, de manera que es posible extender la definición de acidez no sólo en fase acuosa, sino también a disolventes no acuosos e incluso a fase gaseosa sin necesidad de un disolvente, es decir; para un ácido débil cualquiera se tiene la siguiente reacción de disociación:



### 9.4) Relación entre la constante de acidez y la energía libre de Gibbs

La constante de acidez ( $K_a$ ) del equilibrio (9.2.2) está relacionada con el cambio en la energía libre de Gibbs de disociación en fase acuosa ( $\Delta G_{aq}^0$ ) del modo siguiente:

$$\Delta G_{aq}^0 = -RT \ln(K_a) \quad (9.4.1)$$

Siendo  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura absoluta en Kelvin. Por practicidad es más conveniente utilizar  $pK_a$  en lugar de  $K_a$ . Utilizando propiedades de los logaritmos  $\log_b(x) = \log_a(x) \log_b(a)$ ; siendo  $a = 10$ ;  $b = e$  y las convenciones de que  $\log_e(x) = \ln(x)$ ;  $\log_{10}(x) = \log(x)$  La expresión (9.4.1) pasa a ser:

$$\Delta G_{aq}^0 = -RT \log(K_a) \ln(10) \quad (9.4.2)$$

Insertando la definición de la ecuación (9.2.4) en la ecuación (9.4.2) se obtiene:

$$\Delta G_{aq}^0 = RT \ln(10) pK_a \quad (9.4.3)$$

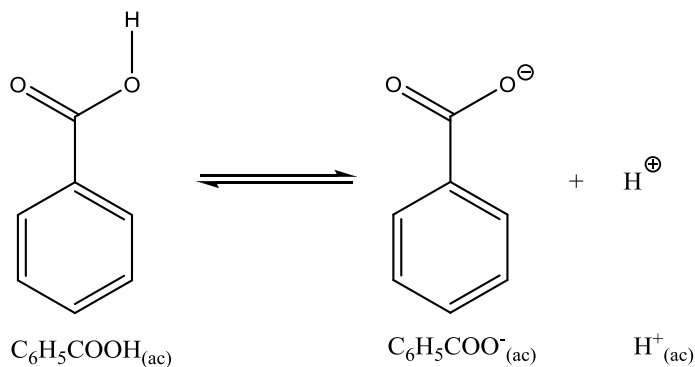
Despejando el  $pK_a$  de la expresión anterior se llega a:

$$pK_a = \frac{\Delta G_{aq}^0}{RT \ln(10)} \quad (9.4.4)$$

(Para la demostración de la relación existente entre la constante de equilibrio y la energía libre de Gibbs véase apéndice Z.1).

### 9.5) El ácido benzoico

El ácido bencenocarboxílico o ácido benzoico ( $C_6H_5COOH$ ) es un ácido orgánico aromático monoprótico que en medio acuoso sufre una reacción de disociación de acuerdo con el siguiente equilibrio:



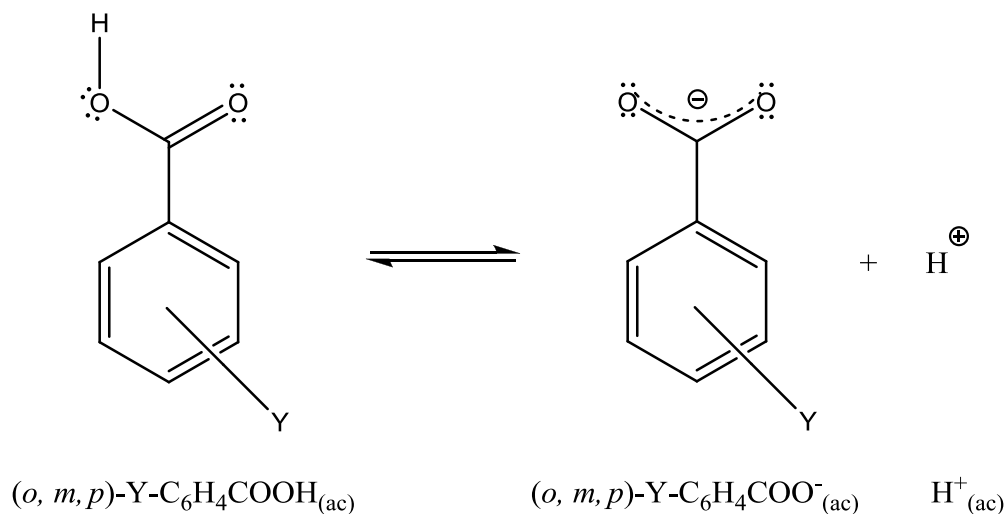
**Figura 9.5.1** Esquema de disociación del ácido benzoico en medio acuoso empleando la fórmula lineo- angular (arriba) y condensada (abajo)

Siendo su constante de disociación ácida análoga a la ecuación (9.2.3) definida como sigue:

$$K_a = \frac{[H^+][C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} \quad (I.10)$$

Cuyo valor de  $K_a$  reportado experimentalmente a 25°C es  $6.28 \times 10^{-5}$  y por ende de acuerdo con la ecuación (9.2.4) le corresponde un  $pK_a = 4.20$  [24].

Por tanto, es evidente que el ácido benzoico es un ácido débil debido a su pequeño valor de  $K_a$ , ahora bien, si se sustituye uno de sus hidrógenos del anillo aromático por un grupo funcional ya sea en la posición *orto*, *meta* o *para* con respecto al grupo carboxilo (Figura 6.1.5.2) su acidez y por tanto su reactividad se verán modificadas, en este punto surgen las siguientes cuestiones: ¿Cuánto aumentará o disminuirá su acidez? y ¿Habrá una correlación entre la estructura molecular y la reactividad?



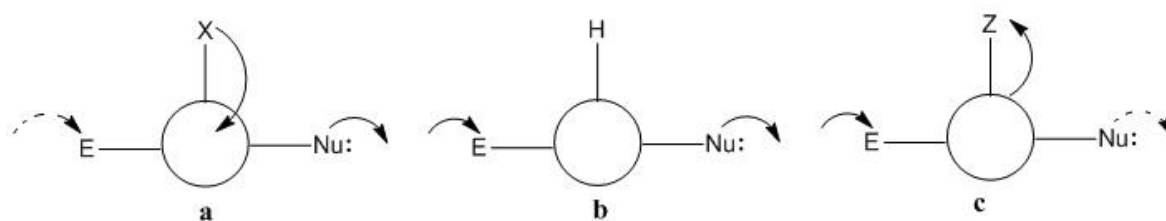
**Figura 9.5.2** Esquema del ácido benzoico Y-sustituido, la línea del centro del anillo al sustituyente Y indica que el sustituyente puede estar en la posición *orto*, *meta* o *para* con respecto al grupo carboxilo.

## X. Capítulo 4: Correlación de la estructura con la reactividad

Para contestar a las preguntas planteadas en el capítulo anterior es necesario analizar de qué manera cada sustituyente afecta su medio ambiente electrónicamente; es decir, sus demandas electrónicas, ya que en principio, cada uno tendrá una influencia distinta en la acidez, para que el ácido benzoico se torne más ácido, el enlace O–H debe ser más débil así el hidrogeno será liberado con más facilidad, de lo contrario si el enlace O–H incrementa su fuerza entonces el hidrogeno sería retenido y cedido con más dificultad disminuyendo la acidez.

### 10.1) Demandas electrónicas

Una reacción polar ocurre debido a la interacción entre un nucleófilo y un electrófilo. La fuerza de la interacción y la afinidad de la reacción son, en general, gobernadas por las fuerzas nucleofílica y electrofílica de los reactivos. Grupos sustituyentes que por sí mismos no toman parte en la reacción pero están localizados cerca de los centros de reacción perturban estas fuerzas y son, ingenuamente, descritos como “electrodonadores” o “electroatractores”. Sustituyentes electrodonadores son aquellos que mejoran la fuerza nucleofílica (basicidad) y disminuyen la fuerza electrofílica (acidez). Sustituyentes electroatractores, a la inversa, mejoran la fuerza electrofílica y disminuyen la fuerza nucleofílica de los reactivos (Figura 10.1.1).



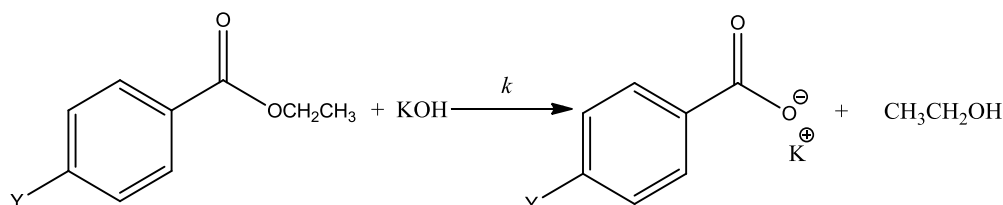
**Figura 10.1.1** Modelo expresando el efecto en reactividades de centros nucleofílicos y electrofílicos en una molécula por sustituyentes electrodonadores y electroatractores respecto a hidrógeno, **a**, nucleofilidad mejorada por –X (electrofilicidad reducida); **c**, electrofilicidad mejorada por –Z (nucleofilidad reducida).

El grado al cual una reacción dada responde a la perturbación electrónica es una medida de las demandas electrónicas de la reacción que a su vez depende del mecanismo. La

introducción de grupos sustituyentes y los efectos que estos tienen en velocidades de reacción y constantes de equilibrio constituyen una prueba delicada del mecanismo de reacción.

Sustituyentes comunes que pueden ser introducidos incluyen por ejemplo  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$  entre otros; pero, como son los cambios provocados por la sustitución aquellos de interés, los efectos deben ser referidos a un sustituyente de referencia considerado para no provocar perturbación electrónica en lo absoluto. El candidato natural para este rol es el hidrógeno  $-\text{H}$  el cual es reconocido para no ser electroattractor ni electrodonador. Esta es una suposición razonable ya que las electronegatividades del carbono y el hidrógeno son casi idénticas así que el enlace  $\text{C}-\text{H}$  no es polar; además, el hidrógeno no posee pares de electrones libres ni electrones  $\pi$  y, de una manera práctica, el reactivo sustituido con hidrógeno es probable para ser el más fácilmente disponible.

El siguiente ejemplo ilustrará el procedimiento y revelará un problema. Suponga que se desean investigar las demandas electrónicas de la hidrólisis de ésteres por álcali acuoso, para identificar los centros nucleofílico y electrofílico y el grado al cual el éster responde al cambio de sustituyente.



**Figura 10.1.2** Esquema general de la reacción de hidrólisis de ésteres *para* sustituidos por el grupo funcional Y, siendo  $k$  la constante de velocidad de la reacción.

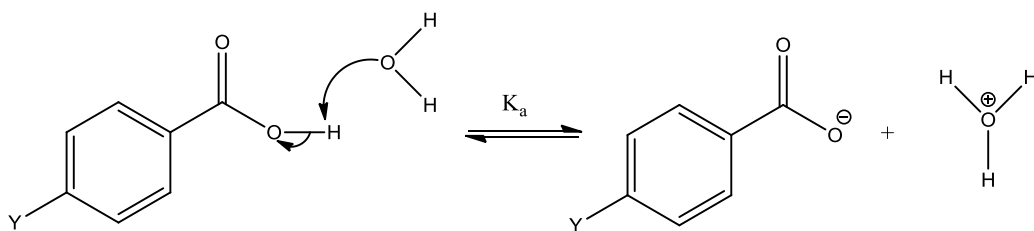
Las siguientes series de compuestos son entonces diseñados y sintetizados:

Y =	$-\text{NO}_2$	$-\text{CN}$	$-\text{Cl}$	$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$
$k/(\text{mol/s})$	32.9	15.7	2.1	0.289	0.172	0.143

**Tabla 10.1.1** Constantes de velocidad para la hidrólisis de ésteres *para* sustituidos (véase figura 10.1.2) con respecto a cada sustituyente.

Constantes de velocidad ( $k$ ) son medidas bajo condiciones idénticas a una temperatura única (véase tabla 10.1.1) y es razonable en una serie estrechamente relacionada como ésta

suponer que el mismo mecanismo está operando en todos los compuestos. El problema que permanece es que, al menos formalmente, los grupos sustituyentes **Y** no han sido identificados por su carácter electrónico ¿Cuáles son electrodonadores y cuales son electroattractores? Si el éster es la entidad electrofílica, entonces el orden de los sustituyentes es aquel de disminución electroattractora (o incremento en donación electrónica). Si el éster es la pareja nucleofílica entonces la interpretación opuesta debe ser apropiada. Es necesario empezar con una reacción cuyas demandas electrónicas puedan ser inferidas *a priori*, una técnica que es acreditada a Louis Hammett y Burckhardt. Estos trabajadores emplearon como modelo de reacción, la ionización en agua de ácidos benzoicos sustituidos y midieron constantes de equilibrio  $K_a$ :



**Figura 10.1.3** Esquema general de la reacción de disociación del ácido benzoico *para* sustituido por el grupo funcional Y, siendo  $K_a$  la constante de acidez.

Y =	-NO <sub>2</sub>	-CN	-Cl	-H	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>
Log( $K_a$ )	3.45	3.56	4.0	4.2	4.37	4.47

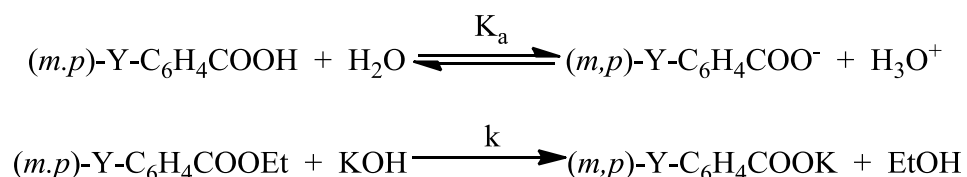
**Tabla 10.1.2** Constantes de acidez correspondientes a la disociación del ácido benzoico *para* sustituido (véase figura 10.1.3) con respecto a cada sustituyente Y.

En la valoración de efectos del sustituyente, las mediciones de equilibrio son tan validas como las mediciones de velocidad. Hay abundantes valores de  $K_a$  de los ácidos en la literatura, y más importante, el mecanismo del proceso es conocido en que la disociación involucra una transferencia de protón al agua, esto identifica al ácido carboxílico como el electrófilo y al agua como el nucleófilo. Consecuentemente  $K_a$  será incrementada por la sustitución en el anillo aromático de un H por un grupo electroattractor el cual debilita el enlace O-H, y a la inversa, disminuirá por un sustituyente electrodonador. Respecto al hidrogeno en estas series los sustituyentes *p*-Cl, *p*-CN, *p*-NO<sub>2</sub> están incrementando el fortalecimiento ácido (tipo -Z) y de ahí que se denominen electroattractores, mientras que *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub> están incrementando el debilitamiento ácido (tipo -X) y por tanto son

llamados electrodonadores. Es altamente significativo que el orden de este grupo de sustituyentes es el mismo que en la hidrolisis de ésteres [25].

## 10.2) La ecuación de Hammett

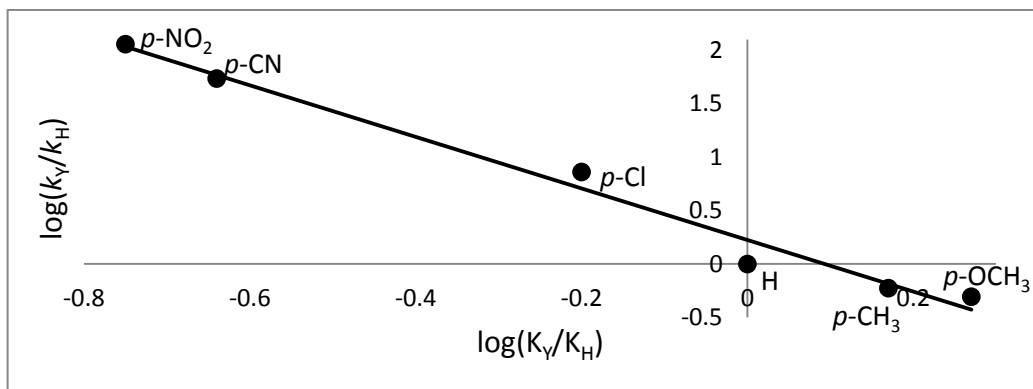
De acuerdo con los siguientes equilibrios:



**Figura 10.2.1** Reacción general de disociación de ácidos benzoicos *meta* y *para* sustituidos con un sustituyente “Y” (arriba), reacción general de hidrolisis de ésteres *meta* y *para* sustituidos con un sustituyente “Y” análogos al ácido benzoico (abajo).

Hammett llamo la atención al hecho que un gráfico de  $\log(K_Y/K_H)$  para ionización de ácido benzoico contra  $\log(k_Y/k_H)$  para hidrolisis de ésteres (análogos al ácido benzoico) sobre muchos sustituyentes es razonablemente lineal (Figura 10.2.2), lo cual significa que todos los sustituyentes están ejerciendo un efecto similar en cada una de estas reacciones bastante diferentes.

Hay una condición, sin embargo, que los sustituyentes estén localizados en las posiciones *meta* o *para* en el anillo aromático. Constantes de velocidad y equilibrio para compuestos *orto* sustituidos no caen en la línea. La razón de esto es que cambios en  $k$  o  $K_a$  provocados por sustituyentes en las posiciones *meta* o *para* son cambios virtualmente en  $\Delta H^0$  ya que la sustitución no afecta mayormente el  $\Delta S^0$ . Sustituyentes en la posición *orto* afectan tanto  $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$ , éste último difiere para las dos reacciones ya que el cambio de entropía depende tanto de los reactivos y sustituyentes y en los cambios de solvatación que ellos provocan.



**Figura 10.2.2** Gráfico de  $\log(K_Y/K_H)$  (siendo  $K_Y$  las constantes de acidez de ácidos benzoicos *para* sustituidos y  $K_H$  la constante de acidez del ácido benzoico sin sustituir) (abscisa) contra  $\log(k_Y/k_H)$  constantes de velocidad de hidrolisis de ésteres análogos al ácido benzoico (ordenada), los datos fueron tomados de las tablas 10.1.1 y 10.1.2.

Cuantitativamente, el efecto de cada sustituyente (Y) respecto al hidrógeno, puede ser obtenido por comparación del  $\Delta G^0$  (directamente proporcional al  $pK_a$  véase ecuación 9.4.4) de la siguiente forma:

$$\log\left(\frac{K_Y}{K_H}\right) = \log(K_Y) - \log(K_H) = pK_H - pK_Y = \sigma_Y \quad (10.2.1)$$

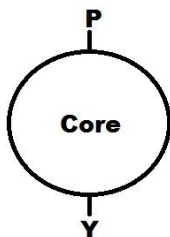
En el cual  $\sigma_Y$  es conocida como la constante del sustituyente. Sustituyentes electroattractores son por consiguiente caracterizados por valores positivos de  $\sigma_Y$  y electrodonadores por valores negativos de  $\sigma_Y$ , siendo sus magnitudes una medida de estas cualidades. El hidrógeno como punto de referencia, tiene  $\sigma_H = 0.0$ . Ahora es evidente que la relación lineal de la Figura 10.2.2 implica:

$$\log\left(\frac{k_Y}{k_H}\right) \propto \log\left(\frac{K_Y}{K_H}\right) = \rho\sigma \quad (10.2.2)$$

Siendo  $\rho$  una constante de proporcionalidad conocida como la constante de reacción, la ecuación 10.2.2 ha llegado a ser conocida como la ecuación de Hammett y es obedecida con precisión variable por miles de reacciones.  $\rho = 1$  Para la disociación de ácidos benzoicos en agua a 25°C [26].

### 10.3) Teorías del efecto del sustituyente

En cualquier discusión acerca de los efectos que provocan los sustituyentes en velocidades de reacción y equilibrio, 3 componentes deben ser tomados en cuenta (Figura 10.3.1):



1. El sustituyente o fuente de la perturbación “Y”
2. El sitio de reacción o detector de la perturbación, “P”
3. El fragmento molecular “core” a través del cual el efecto es transmitido

Figura 10.3.1 Modelo del efecto del sustituyente

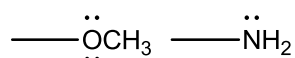
Básicamente dos efectos electrónicos distintos pueden ser generados por un sustituyente en un centro de reacción, estos son: el efecto de resonancia y el efecto inductivo.

#### 10.3.1) El efecto de resonancia

También conocido como el efecto mesomérico y denotado por **R**. Muchos sustituyentes dan aumento a una perturbación que es mayor cuando ellos están localizados en *para* que en *meta*, esto sugiere que el mecanismo de transmisión es de una naturaleza conjugativa en el cual la carga es repartida a átomos alternados. Éste efecto es descrito aquí como un “efecto +**R**” si resulta en donación de electrones del sustituyente al centro de reacción y como un “efecto -**R**” si resulta en retractación de electrones.

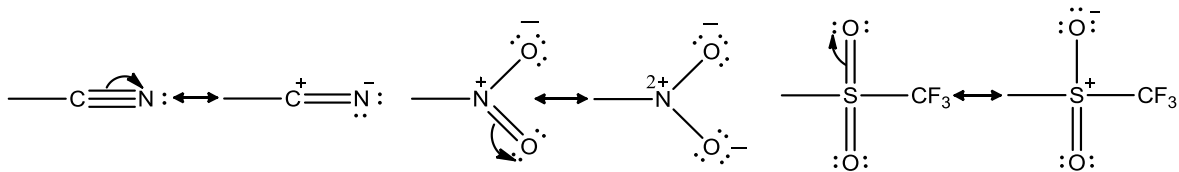
Para ejercer un efecto de resonancia, un sustituyente debe poseer un orbital *p* o  $\pi$  disponible para conjugarse con los orbitales moleculares  $\pi$  del sistema aromático. Dos situaciones son importantes:

- a)  $\dot{X}$  – es un grupo donador y típicamente posee un par de electrones no compartidos o electrones  $\pi$  en un átomo directamente adjunto al anillo. Ejemplos son:



- b) Sustituyentes *Z* – tienen un centro aceptor  $\pi$  adjunto al anillo. Ya que comúnmente no se encuentran sustituyentes que posean orbitales *p* enlazantes disponibles, esto

significa en la práctica grupos que pueden actuar como aceptores de electrones y simultáneamente liberando electrones  $\pi$  a heteroátomos adyacentes. Ejemplos son:



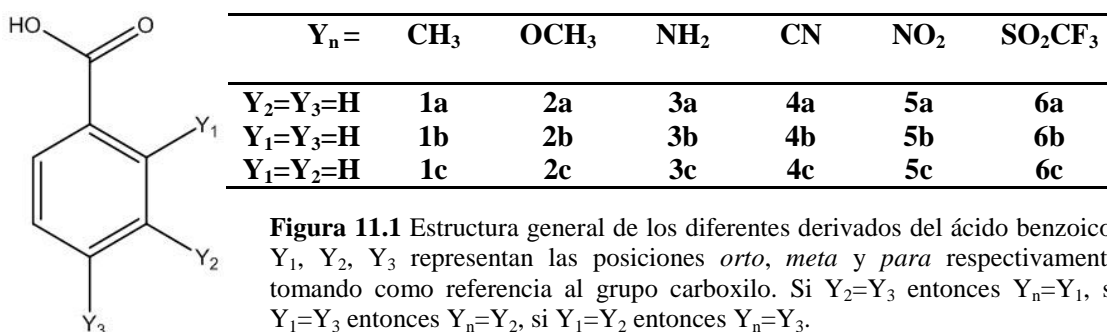
### 10.3.2) El efecto inductivo

El segundo tipo de perturbación se manifiesta mayormente en la posición *meta* que en la posición *para*. Es claramente observable en sustituyentes tales como  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  y  $-\text{CF}_3$ , su intensidad depende de la proximidad al centro de reacción. Éste es llamado el efecto inductivo, designado **I**; **+I** significa electrodonador y **-I** electroattractor. La base de este desplazamiento electrónico es compleja pero originada en parte de diferencias en electronegatividad las cuales causan polarización de enlaces tanto  $\sigma$  como  $\pi$  y también de efectos electrostáticos experimentados en el centro de reacción debido a cargas y dipolos residentes en el sustituyente. Dos mecanismos de polarización inductiva pueden ser considerados:

- El clásico efecto inductivo es una polarización a través de los enlaces tanto  $\sigma$  como  $\pi$  llegando a ser progresivamente atenuado.
- El otro conocido como efecto de campo, es propagado a través del espacio y depende más para su intensidad en la proximidad que en el número de enlaces separando la fuente y el aceptor [27].

## XI. METODOLOGÍA

Las moléculas empleadas en este estudio son derivados del ácido benzoico, estos derivados surgen intercambiando un hidrogeno del anillo aromático del ácido por un grupo funcional ya sea en la posición *orto*, *meta* o *para* respectivamente. Los grupos funcionales empleados en este estudio son los siguientes: metilo (CH<sub>3</sub>), metóxi (OCH<sub>3</sub>), amino (NH<sub>2</sub>), ciano (CN), nitro (NO<sub>2</sub>) y (trifluorometil)sulfonilo (SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). Por cada sustituyente se tienen 3 regioisómeros de manera que en total se construyeron y estudiaron 18 estructuras moleculares (véase figura K.1).



El procedimiento empleado para cada uno de los derivados del ácido benzoico analizados en este estudio es el siguiente:

- 1) Construcción de la matriz “z” de la molécula utilizando el programa Gauss View 5.0 y creación del archivo de entrada “input” con extensión .gif.
- 2) Calculo de optimización y frecuencias empleando el programa Gaussian 09 a nivel de teoría B3LYP con la base 6-311++(2d,2p).
- 3) Hecho esto se genera un archivo de salida “output” con extensión .log, en éste se muestran los datos con respecto a la optimización, el análisis vibracional así como los resultados termoquímicos de la estructura (energías libres absolutas, entalpías, entropías, etc.). En este paso es fundamental asegurar que todas las frecuencias de los distintos modos normales de vibración de la molécula sean positivos, valores negativos de estos indican que la estructura no está optimizada correctamente y por ende habrá que repetir el cálculo [28].

Los pasos del 1 al 3 se repiten pero ahora para las especies anionicas generadas en la disociación ácida.

- 4) A partir de las estructuras optimizadas de las especies anionicas, se procede a hacer el cálculo puntual al mismo nivel de teoría para la obtención de la densidad electrónica y el potencial electrostático.
- 5) También, empleando la geometría optimizada de las especies anionicas se lleva a cabo un cálculo puntual para la obtención de la densidad electrónica de la especie neutra (sin un electrón) modificando la carga y la multiplicidad (en este caso la carga es cero y la multiplicidad 2).
- 6) Para el cálculo del cambio en la energía libre de Gibbs en fase gas de disociación se empleó la ecuación L.1 (también véase apéndice Z.2).
- 7) Para el cálculo de la función de Fukui electrofílica se empleó la ecuación H.2 (véase capítulo 2)
- 8) Para la visualización del MEP y la función de Fukui se empleó el programa gOpenmol el cual está disponible en la red [29].

## XII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados de las energías libres de Gibbs absolutas en fase gas de las especies ácidas y anionicas respectivamente (en unidades atómicas “Hartrees”):

Y =	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
<i>o</i>	-460.17819	-535.401382	-476.24852	-513.142647	-625.435647	-1306.66714
<i>m</i>	-460.185356	-535.410521	-476.243269	-513.148948	-625.447542	-1306.68135
<i>p</i>	-460.185796	-535.413282	-476.246449	-513.14926	-625.447558	-1306.68124

**Tabla 12.1** Energías libres de Gibbs absolutas en fase gas de las especies ácidas en unidades atómicas.

Y=	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
<i>O</i>	-459.64056	-534.865149	-475.710976	-512.618721	-624.912727	-1306.14916
<i>M</i>	-459.645067	-534.870683	-475.701596	-512.626711	-624.926774	-1306.16427
<i>P</i>	-459.644568	-534.871058	-475.700607	-512.627991	-624.928978	-1306.16627

**Tabla 12.2** Energías libres de Gibbs absolutas en fase gas de las especies anionicas en unidades atómicas.

De manera general, para el cálculo del  $\Delta G_{gas}^0$  de los diferentes derivados se tiene la siguiente relación (véase figura 9.5.2):

$$\Delta G_{gas}^0 = G_{gas}^0(A^-) + G_{gas}^0(H^+) - G_{gas}^0(HA) \quad \dots (12.1)$$

Siendo el valor de  $G_{gas}^0(H^+) = -6.28 \text{ kcal/mol}$ . A continuación se presentan los resultados del  $\Delta G_{gas}^0$  para todas las especies (en Kcal/mol):

Y =	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
<i>o</i>	331.0879	330.2113	331.0339	322.4885	321.8572	318.7548
<i>m</i>	332.7564	332.4734	333.6249	321.4286	320.5068	318.1938
<i>p</i>	333.3457	333.9707	336.2410	320.8212	319.1338	316.8685

**Tabla 12.3** Cambio en la energía libre de Gibbs de disociación en fase gas ( $\Delta G_{gas}^0$ ) en Kcal/mol de los diferentes derivados del ácido benzoico.

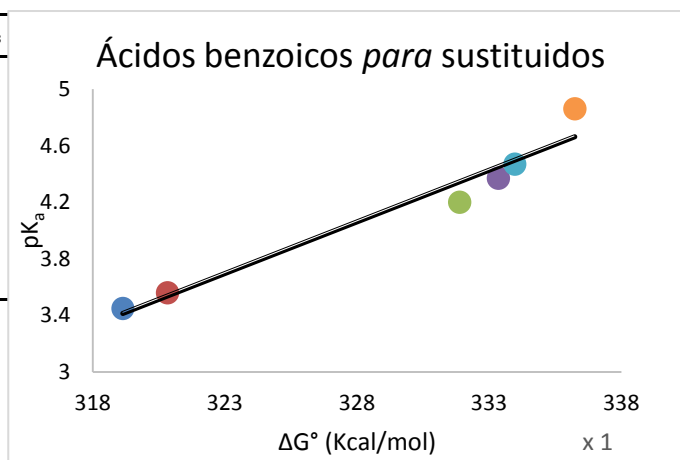
En la tabla 12.3 es posible apreciar como la acidez se ve modificada debido no solo a los diferentes grupos funcionales sino también a la posición en la que se encuentran. Para el caso de los grupos electrodonadores tales como el metilo, metóxi y amino la acidez tiende a decrecer al pasar de la posición *orto*, *meta* y *para* respectivamente; es decir, en general un sustituyente electrodonador fortalece el enlace O–H y este fortalecimiento se ve mejorado al encontrarse el sustituyente en la posición *para* y va disminuyendo gradualmente al

encontrarse el sustituyente en la posición *meta* y *orto* respectivamente. La tendencia de los sustituyentes electroattractores en general es opuesta a la de los electrodonadores. Para el caso de los grupos electroattractores siendo estos el ciano, nitro y (trifluorometil)sulfonilo la tendencia es opuesta, estos mejoran la acidez encontrándose en la posición *para* y esta va disminuyendo gradualmente al pasar a la posición *meta* y *orto* respectivamente; es decir, los grupos electroattractores debilitan el enlace O–H y este debilitamiento se ve mejorado en la posición *para*. También es posible inferir que la especie más ácida de todas es **6c** (ácido *para*-(trifluorometil)sulfonilbenzoico) y la menos ácida es **3c** (ácido *para*-aminobenzoico) por lo que se concluye que el grupo funcional SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> en la posición *para* es el más electroattractor de todos y el grupo funcional NH<sub>2</sub> también en la posición *para* es el más electrodonador de todos.

A continuación se muestra el gráfico empleando el  $\Delta G_{gas}^0$  calculado teóricamente contra el  $pK_a$  reportado experimental de los ácidos benzoicos *para* sustituidos.

Y <sub>3</sub>	$\Delta G_{gas}^0$	$pK_a$	$\sigma_{Y_3} = pK_H - pK_{Y_3}$
NO <sub>2</sub>	319.1338	3.45	0.75
CN	320.8212	3.56	0.64
H	331.8854	4.2	0
CH <sub>3</sub>	333.3457	4.37	-0.17
<u>OCH<sub>3</sub></u>	<u>333.9707</u>	<u>4.47</u>	<u>-0.27</u>
NH <sub>2</sub>	336.2410	4.86	-0.66

**Tabla 12.4** Datos empleados en la correlación del  $\Delta G_{gas}^0$  calculado teóricamente contra el  $pK_a$  reportado experimentalmente de los ácidos benzoicos *para* sustituidos. En la cuarta columna se añaden las constantes de sustituyente también reportadas experimentalmente.



**Figura 12.1** Correlación entre  $\Delta G_{gas}^0$  y  $pK_a$  experimental de los ácidos benzoicos *para* sustituidos.

La ecuación de regresión con sus correspondientes valores de desviación estándar (SD) y coeficiente de correlación ( $R^2$ ) están dados en la ecuación 12.2

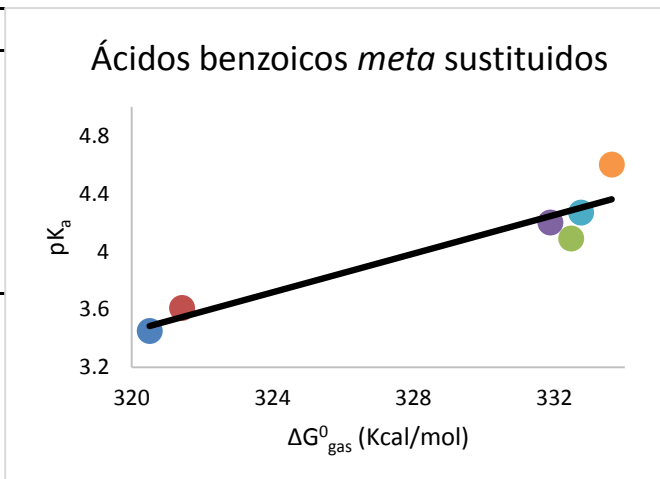
$$pK_a = 0.0729\Delta G_{gas}^0 - 19.856 \quad (SD = 7.32; R^2 = 0.9538) \quad \dots (12.2)$$

Empleando la ecuación 12.2 se predijo el  $pK_a$  de la especie **6c** y empleando la ecuación 10.2.1 se calculó la constante de sustituyente para el grupo funcional  $\text{SO}_2\text{CF}_3$  en la posición *para*, siendo 3.25 y 0.95 respectivamente.

A continuación se presenta un gráfico análogo al anterior empleando el  $\Delta G_{gas}^0$  calculado teóricamente contra el  $pK_a$  reportado experimental de los ácidos benzoicos *meta* sustituidos.

$Y_2$	$\Delta G_{gas}^0$	$pK_a$	$\sigma_{Y_3} = pK_H - pK_{Y_3}$
$\text{NO}_2$	320.5068	3.45	0.75
$\text{CN}$	321.4286	3.61	0.59
<u><math>\text{OCH}_3</math></u>	<u>332.4734</u>	<u>4.09</u>	<u>0.11</u>
$\text{H}$	331.8854	4.2	0
$\text{CH}_3$	332.7564	4.27	-0.07
$\text{NH}_2$	333.6249	4.6	-0.4

**Tabla 12.5** Datos empleados en la correlación del  $\Delta G_{gas}^0$  calculado teóricamente contra el  $pK_a$  reportado experimentalmente de los ácidos benzoicos *meta* sustituidos. En la cuarta columna se añaden las constantes de sustituyente también reportadas experimentalmente



**Figura 12.2** Correlación entre  $\Delta G_{gas}^0$  y  $pK_a$  experimental de los ácidos benzoicos *meta* sustituidos.

La ecuación de regresión con sus correspondientes valores de desviación estándar (SD) y coeficiente de correlación ( $R^2$ ) están dados en la ecuación 12.3

$$pK_a = 0.0667\Delta G_{gas}^0 - 17.907 \quad (SD = 6.08; R^2 = 0.8888) \quad \dots (12.3)$$

Empleando la ecuación 12.3 se predijo el  $pK_a$  de la especie **6b** y empleando la ecuación 10.2.1 la constante de sustituyente para el grupo funcional  $\text{SO}_2\text{CF}_3$  en la posición *meta*, siendo 3.33 y 0.87 respectivamente.

Es notable que la primera correlación es mucho más lineal que la segunda (véase figuras 12.1 y 12.2) siendo esto evidente en los coeficientes de correlación respectivos. Por lo tanto el valor de  $pK_a$  y constante de sustituyente predichos a partir de la primera correlación son muy confiables.

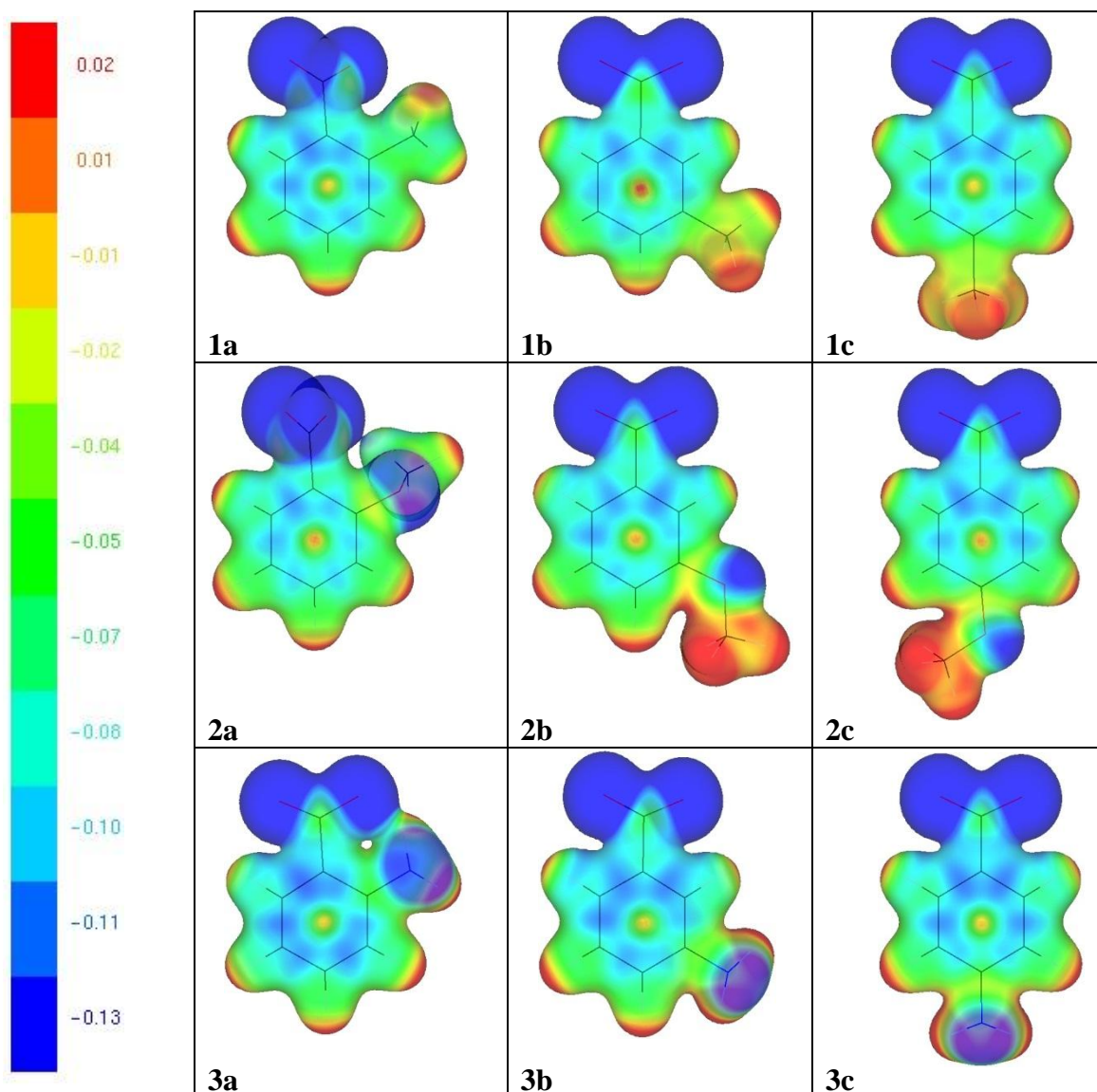
Sin embargo el valor de  $pK_a$  y constante de sustituyente predichos en la segunda correlación no son muy aceptables debido a la poca linealidad. Se intuye que efectos provocados por la solvatación de los compuestos empiezan a ser apreciables y muy diferentes para cada sustituyente.

De acuerdo con los valores predichos de constante de sustituyente para el grupo funcional  $\text{SO}_2\text{CF}_3$  se hace evidente que este sustituyente en la posición *para* es el más electroattractor de todos y genera el derivado más ácido de todos, esto debido a los efectos tanto de resonancia **-R** e inductivo **-I** que es capaz de ejercer simultáneamente.

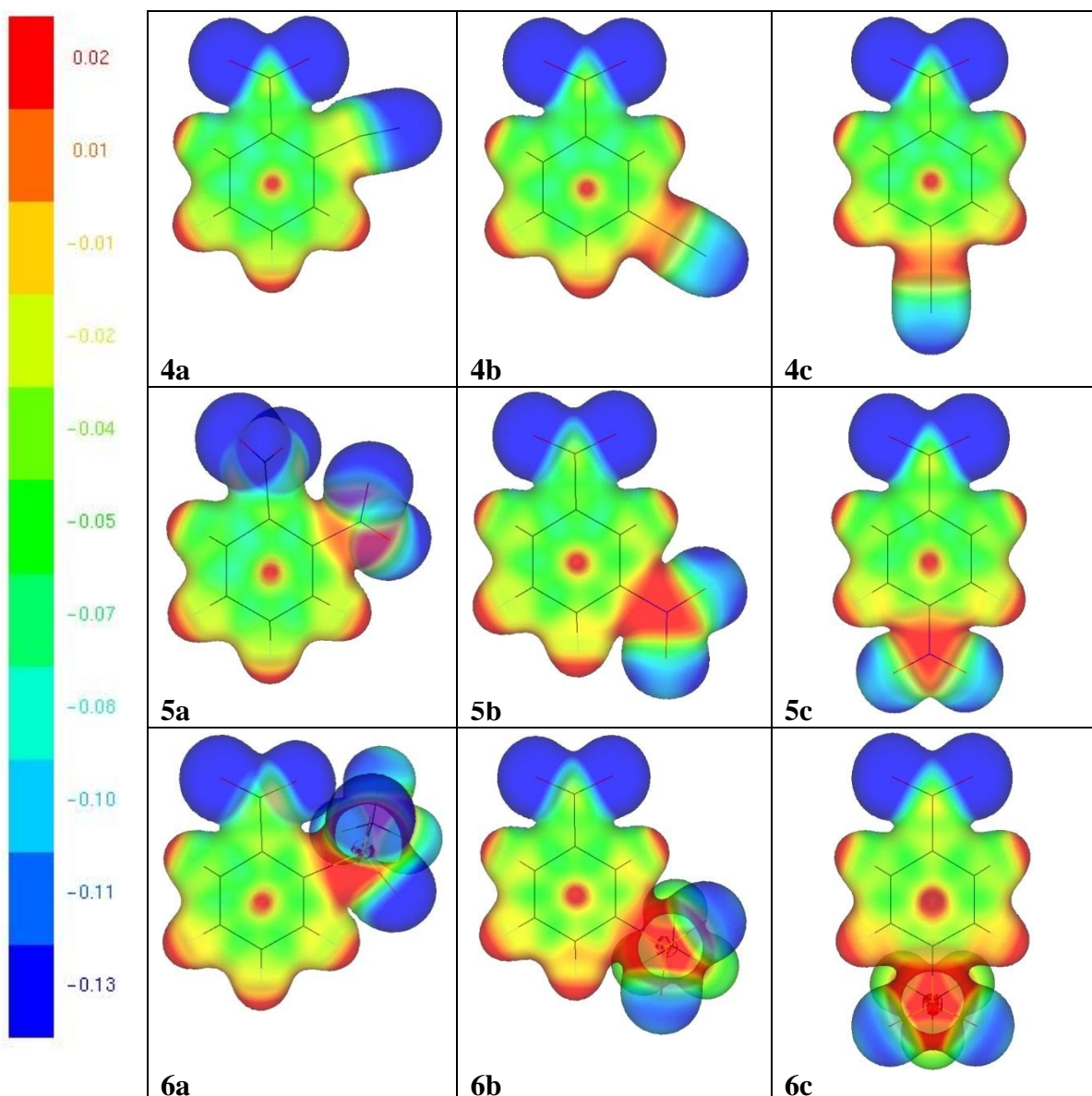
Empleando la ecuación 9.2.4 se estima que la constante de acidez de la especie **6c** será  $5.62 \times 10^{-4}$  y por ende se disocia casi 9 veces más que el ácido benzoico. Es decir, la especie **6c** es casi 9 veces más reactiva que el mismo ácido benzoico.

Cabe señalar que la posición en la que se encuentra determinado sustituyente independientemente de su naturaleza también es un factor determinante, obsérvese que el grupo funcional  $\text{OCH}_3$  en la posición *para* tiene un valor negativo de constante de sustituyente lo cual indica que se comporta como electrodonador, pero tiene un valor positivo en la posición *meta* lo cual indica que se comporta como electroattractor. Por lo tanto es posible inferir que en el caso del sustituyente metóxi en la posición *para* el efecto de resonancia **+R** es mucho mayor que el efecto inductivo **-I** (el oxígeno es más electronegativo que el carbono) y estos efectos se ven invertidos cuando el grupo metóxi se encuentra en la posición *meta*, es decir, el efecto inductivo **-I** se ve mejorado y el efecto de resonancia **+R** se ve disminuido.

A continuación se presentan los gráficos de potencial electrostático molecular de las especies aniónicas generadas en la disociación acida:



**Figura 12.3** Gráficos de potencial electrostático molecular de las especies aniónicas con grupos electrodonadores (véase figuras 9.5.2 y 11.1). A la izquierda se muestra la escala de colores y los correspondientes valores. Regiones azules corresponden a zonas ricas en densidad electrónica y las regiones rojas indican regiones pobres en densidad electrónica.

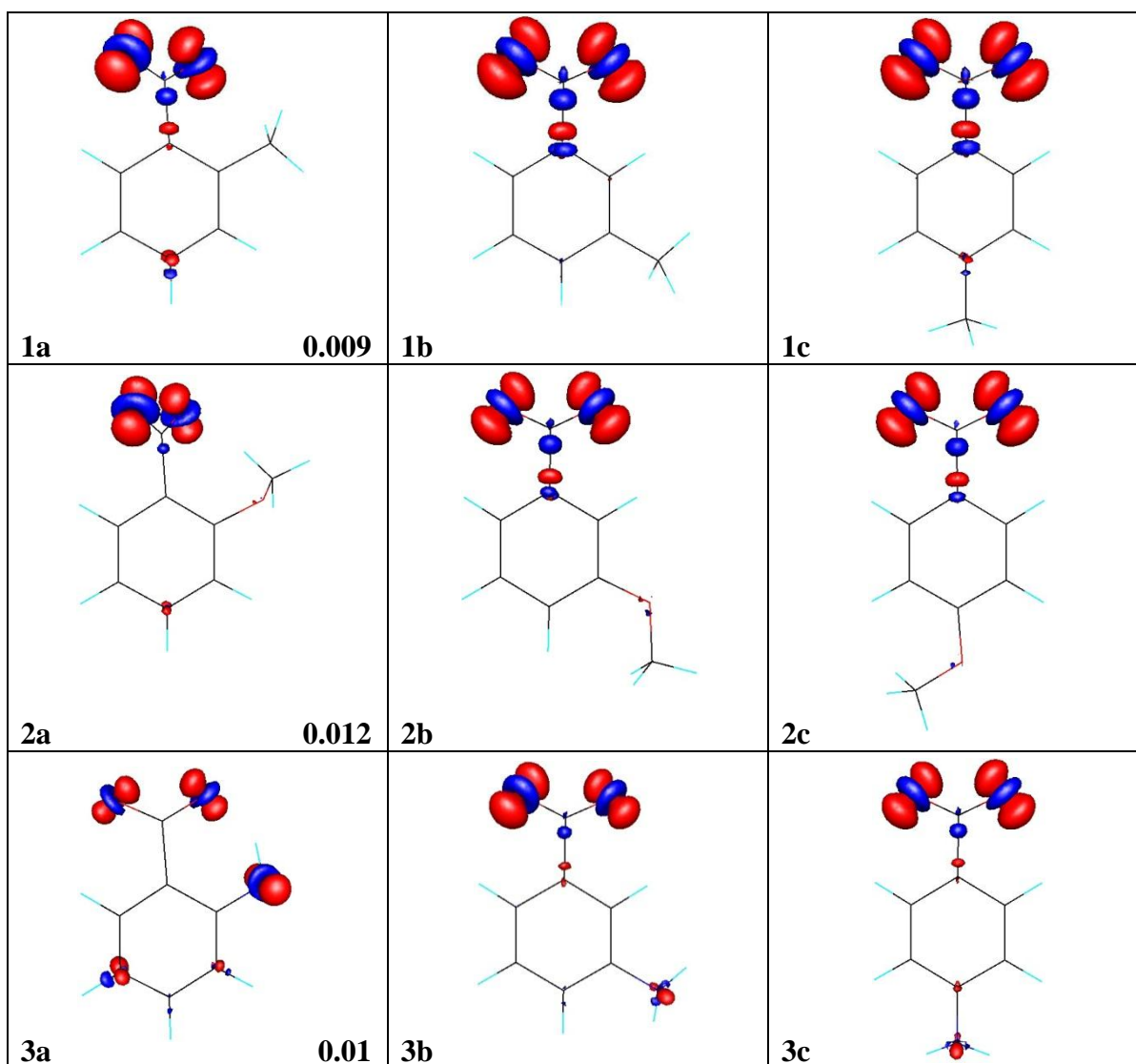


**Figura 12.4** Gráficos de potencial electrostático molecular de las especies aniónicas con grupos electroattractores (véase figuras 9.5.2 y 11.1). A la izquierda se muestra la escala de colores y los correspondientes valores. Regiones azules corresponden a zonas ricas en densidad electrónica y las regiones rojas indican regiones pobres en densidad electrónica.

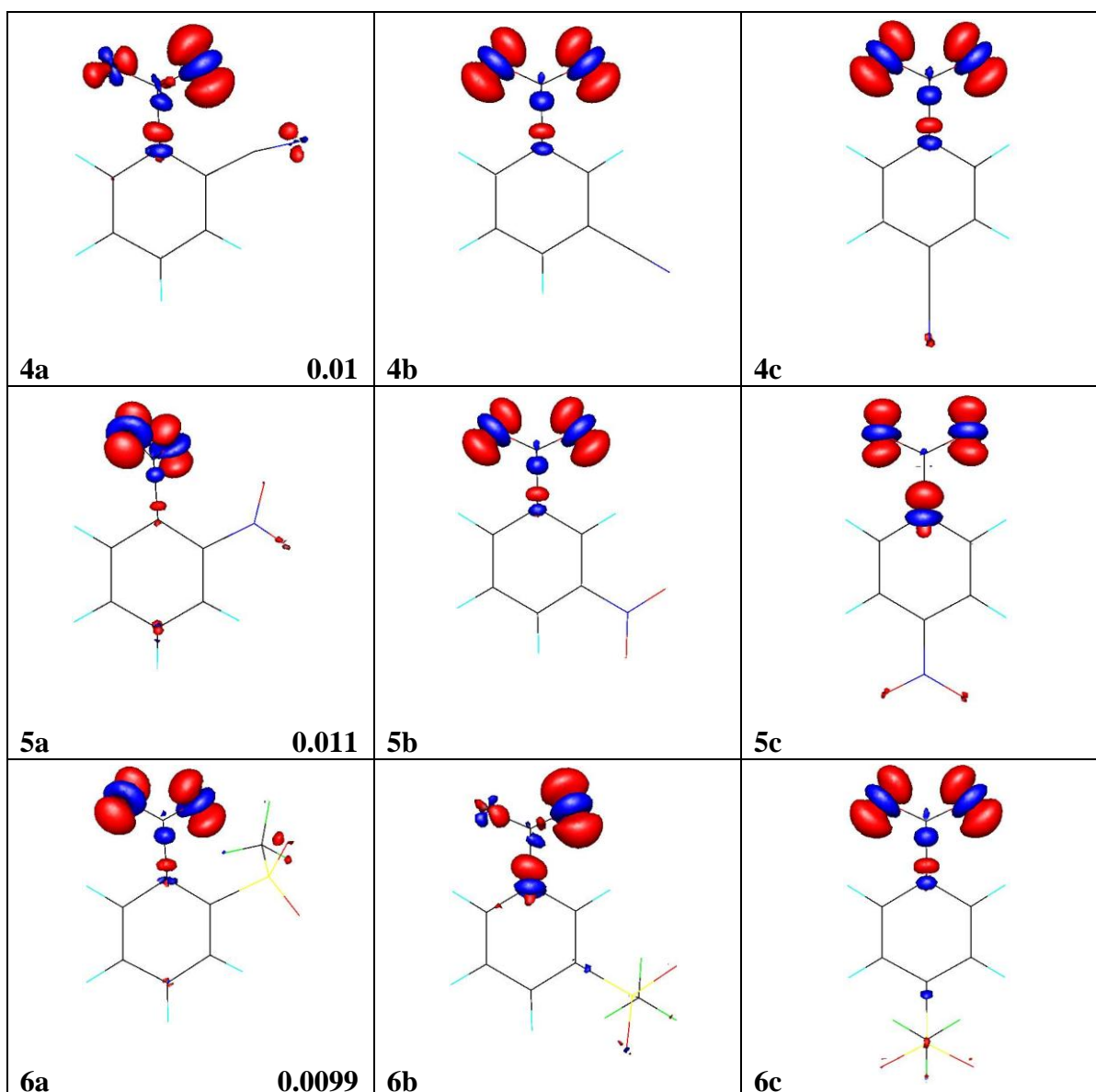
De acuerdo a los resultados obtenidos al graficar el MEP de las especies aniónicas derivadas de ácidos benzoicos sustituidos con grupos funcionales electrodonadores (figura 12.3), se observa que el anillo aromático es rico en densidad electrónica (regiones azules), a medida que aumenta el carácter electrodonador del sustituyente, se aprecia una densidad electrónica más rica en el anillo aromático, cabe señalar que el grupo amino es el sustituyente que cede más densidad electrónica y esto está en completo acuerdo con los

resultados obtenidos en el  $\Delta G_{gas}^0$ . El caso opuesto ocurre con los grupos electroattractores, se aprecia que el anillo aromático es pobre en densidad electrónica (regiones verdes y amarillas), es apreciable que el grupo funcional  $\text{SO}_2\text{CF}_3$  es el más electroattractor de todos y esto también está en completo acuerdo con los resultados obtenidos del  $\Delta G_{gas}^0$ .

A continuación se presenta la función de Fukui electrofílica ( $f^-$ ) de las diferentes especies aniónicas.



**Figura 12.5** Gráficos de la función de Fukui electrofílica ( $f^-$ ) de las especies aniónicas con sustituyentes electrodonadores (véase figuras 9.5.2, 11.1 y ecuación 8.3.5). El valor de isosuperficie empleado para cada sustituyente aparece al fondo a la derecha del primer derivado en cada fila. Las zonas color rojo y azul representan la parte positiva y negativa respectivamente de la función de Fukui.



**Figura 12.6** Gráficos de la función de Fukui electrofílica ( $f^-$ ) de las especies aniónicas con sustituyentes electroattractores (véase figuras 9.5.2, 11.1 y ecuación 8.3.5). El valor de isosuperficie empleado para cada sustituyente aparece al fondo a la derecha del primer derivado en cada fila. Las zonas color rojo y azul representan la parte positiva y negativa respectivamente de la función de Fukui.

De acuerdo con las figuras 12.6 y 12.7 se puede apreciar que función de Fukui electrofílica ( $f^-$ ) en los derivados aniónicos **1a**, **1b**, **1c**, **2a**, **2b**, **2c**, **3b**, **3c**, **4b**, **4c**, **5a**, **5b**, **5c**, **6a** y **6c** tiene su mayor valor en los oxígenos carboxílicos y se encuentra uniformemente distribuida en ambos átomos, de manera que son estos los que tienen carácter nucleofílico (están asociados a las regiones nucleofílicas “básicas” blandas de la molécula) y por ende son los

que reaccionaran ante un electrófilo blando. Curiosamente hay 3 especies que parecen no comportarse como el resto. El nitrógeno del grupo amino en la posición *orto* (especie **3a**) tiene un carácter nucleofílico mayor que los oxígenos carboxílicos (su capacidad para retener la carga anionica es mejor) además se observa una contribución apreciable por parte del anillo aromático para deslocalizar la carga electrónica y esta parece de carácter conjugativo. Las especies 4a y 6b no parecen comportarse como el resto, se aprecia que la función de Fukui en un átomo de oxígeno es mayor que en el otro y esto parece inconsistente.

### XIII. CONCLUSIONES

De acuerdo con todos los resultados expuestos es en este trabajo de tesis se concluye lo siguiente:

El análisis termodinámico hizo posible establecer que el ácido *p*-(trifluorometil)sulfonilbenzoico es el más reactivo de todos los compuestos analizados en este estudio. La correlación del  $\Delta G_{gas}^0$  calculado teóricamente contra el  $pK_a$  reportado experimental de los ácidos benzoicos *para* sustituidos resulto ser muy buena, lo que permite proponer una metodología para el estudio de derivados análogos y predecir constantes de acidez adecuadamente. Los resultados del  $\Delta G_{gas}^0$  así como los MEP de los diferentes derivados están en completo acuerdo en describir el comportamiento que tiene cada sustituyente.

Se concluye que el nivel de teoría B3LYP/6-311++(2d,2p) empleado para el cálculo de propiedades termodinámicas de todos los derivados en este estudio resulta muy adecuado ya que describe adecuadamente la reactividad de los mismos.

No obstante este nivel de teoría parece ser inconsistente en describir la función de Fukui electrofílica ( $f^-$ ) de dos derivados (**4a** y **6b**) ya que en estos sistemas la contaminación de espín parece tener un efecto mayor.

## XIV. BIBLIOGRAFÍA

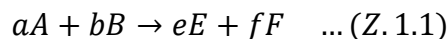
- [1] Ira N. Levine (2001). *Química Cuántica*, 5ª edición. Ediciones Prentice Hall. P. 1.
- [2] Donald A. McQuarrie (2008). *Quantum Chemistry*, 2ª edición. Ediciones University Science Books. P. 97, 443, 444.
- [3] W. Yang, W.J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5708.
- [4] R. Contreras, P. Fuentealba, M. Galvan, P. Perez, *Chem. Phys. Lett.* 304 (1999) 405.
- [5] P. Pérez, Y. Simon-Manso, A. Aizman, P. Fuentealba, R. Contreras, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 4756.
- [6] J. Catalan, J. Palomar, *Chem. Phys. Lett.* 293 (1998) 511.
- [7] Jane S. Murray, Jorge M. Seminario, Monica C. Concha, Peter Politzer. *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 44, 113-122 (1992)
- [8] Pablo López, Francisco Méndez. *Organic Letters* vol. 6, no. 11, 1781-1783 (2004)
- [9] Donald A. McQuarrie, John D. Simon (1997). *Physical Chemistry a molecular approach*. Ediciones University Science Books Sausalito, California. P. 73-78.
- [10] Donald A. McQuarrie, John D. Simon (1997). *Physical Chemistry a molecular approach*. Ediciones University Science Books Sausalito, California. P. 323, 324.
- [11] Attila Szabo, Neil S. Ostlund (1996). *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Ediciones Dover. P. 43.
- [12] Donald A. McQuarrie, John D. Simon (1997). *Physical Chemistry a molecular approach*. Ediciones University Science Books Sausalito, California. P. 282-290.
- [13] Ira N. Levine (2001). *Química Cuántica*, 5ª edición. Ediciones Prentice Hall. P. 412.

- [14] S. Murray Jane, M. Seminario Jorje, Politzer Peter et al. (1992). An Analysis of Molecular Electrostatic Potentials Obtained by a Local Density Functional Approach. En: *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 44, P. 113-122.
- [15] *Modern Density Functional Theory: A tool for chemistry*. Seminario, J. M.; Politzer, P. Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 2. Elsevier Science B. V. 1995.
- [16] Christofer J. Cramer (2004). *Essentials of computational chemistry*. Ediciones Jonh Wiley & Sons. P. 250-252.
- [17] Robert G. Parr, Weitao Yang (1989) *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Ediciones Oxford University Press. P. 50-53.
- [18] Robert G. Parr, Weitao Yang (1989) *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Ediciones Oxford University Press. P. 152-157.
- [19] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 785.
- [20] Robert G. Parr, Weitao Yang (1989) *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Ediciones Oxford University Press. P. 87-89.
- [21] Robert G. Parr, Weitao Yang (1989) *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Ediciones Oxford University Press. P. 95-97.
- [22] Ralph G. Pearson (1963). Hard and Soft Acids and Bases. En: *Journal of the American Chemical Society*. Vol 85, number 22. P. 3533-3539.
- [23] Robert G. Parr, Weitao Yang (1989) *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Ediciones Oxford University Press. P. 99-101.
- [24] Harris, Daniel C. (2007). *Análisis químico cuantitativo*, 3<sup>a</sup> edición. Barcelona Madrid: Ediciones Reverté. P. 99-111, 108-115, 181.

- [25] Isaacs, Neil. (1995). *Physical Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition. England: Ediciones Longman Group Limited. P. 146 – 148.
- [26] Isaacs, Neil. (1995). *Physical Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition. England: Ediciones Longman Group Limited. P. 149 – 151.
- [27] Isaacs, Neil. (1995). *Physical Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition. England: Ediciones Longman Group Limited. P. 151 – 156.
- [28] James B. Foresman (1993). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2<sup>nd</sup> edition. Ediciones: Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA. P. 13-68.
- [29] <https://www.csc.fi/gopenmol/>
- [30] Levine, Ira N. (2004). *Fisicoquímica*, volumen 1. Aravaca, Madrid: Ediciones McGraw-Hill/Interamericana de España, S. A U. pp. 129-212.

## APENDICE Z.1: Relación entre la constante de equilibrio y la energía libre de Gibbs

Para la deducción de la relación entre la energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio por conveniencia se procederá a partir del equilibrio químico entre gases ideales. Sea la reacción en fase gas de las siguientes especies:



Donde las letras en minúscula representan los coeficientes estequiométricos. La energía libre de Gibbs para éste sistema multicomponente es una función de la temperatura (T), presión (P) y las composiciones de los reactivos y los productos ( $n_A, n_B, n_E, n_F$ ), por ende podemos expresar matemáticamente la energía libre de Gibbs como  $G = G(T, P, n_A, n_B, n_E, n_F)$ . La derivada total de G está dada por:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_{j \neq A}} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{P, T, n_{j \neq B}} dn_B + \left(\frac{\partial G}{\partial n_E}\right)_{P, T, n_{j \neq E}} dn_E + \left(\frac{\partial G}{\partial n_F}\right)_{P, T, n_{j \neq F}} dn_F \quad \dots (Z. 1.2)$$

De acuerdo con la definición de potencial químico para nuestro sistema:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_{j \neq A}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_B, n_E, n_F} = \mu_A \quad \dots (Z. 1.3)$$

Manteniendo T y P constantes y aplicando la definición de potencial químico a la ecuación (Z. 1.2) se obtiene:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_E dn_E + \mu_F dn_F \quad \dots (Z. 1.4)$$

Antes de continuar, debemos definir el avance de reacción ( $\xi$ ). Durante una reacción química el cambio en el número de moles ( $\Delta n$ ); es decir, el cambio en la composición de cada sustancia es proporcional a su coeficiente estequiométrico  $\nu$  (positivo para productos y negativo para reactivos), donde la constante de proporcionalidad es igual para todas las

especies. Esta constante de proporcionalidad se denomina avance de reacción  $\xi$ , por lo tanto:

$$\Delta n_j = n_j - n_{j_0} = \nu_j \xi \quad \dots (Z.1.5)$$

Donde  $n_{j_0}$  es el número de moles de la sustancia  $j$  presentes al inicio de la reacción. Para nuestro sistema tenemos:

$$n_A - n_{A_0} = \nu_A \xi ; n_B - n_{B_0} = \nu_B \xi ; n_E - n_{E_0} = \nu_E \xi ; n_F - n_{F_0} = \nu_F \xi \quad \dots (Z.1.6)$$

Diferenciando las ecuaciones de (Z.1.6) se obtiene:

$$dn_A = \nu_A d\xi ; dn_B = \nu_B d\xi ; dn_E = \nu_E d\xi ; dn_F = \nu_F d\xi \quad \dots (Z.1.7)$$

Insertando las definiciones de (Z.1.7) a la ecuación (Z.1.4) se obtiene:

$$dG = \mu_A \nu_A d\xi + \mu_B \nu_B d\xi + \mu_E \nu_E d\xi + \mu_F \nu_F d\xi \quad \dots (Z.1.8)$$

Reordenando la ecuación (Z.1.8) y factorizando  $d\xi$  se llega a:

$$dG = (\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B + \nu_E \mu_E + \nu_F \mu_F) d\xi \quad \dots (Z.1.9)$$

En el equilibrio, la energía libre de Gibbs llega a un valor máximo y se mantiene constante, por lo tanto  $dG = 0$  y la ecuación (Z.1.9) pasa a ser:

$$0 = \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B + \nu_E \mu_E + \nu_F \mu_F \quad \dots (Z.1.10)$$

Siendo (Z.1.10) la condición de equilibrio termodinámico para nuestro sistema, expresado de manera general como  $0 = \sum_i \nu_i \mu_i$ . En este punto surge la cuestión ¿Cómo está definido el potencial químico de un gas ideal puro?, para responder esto partimos de la energía libre de Gibbs molar definida como:

$$G_{m,i}(T, P) = \frac{G}{n_i} \quad \dots (Z.1.11)$$

Siendo  $n_i$  el número de moles del componente  $i$ . Despejando  $G$  de la ecuación (Z.1.11) se tiene:

$$G = n_i G_{m,i}(T, P) \quad \dots (Z. 1.12)$$

Diferenciando la ecuación (Z. 1.12) se llega a:

$$dG = n_i dG_{m,i}(T, P) + G_{m,i}(T, P) dn_i \quad \dots (Z. 1.13)$$

Manteniendo constantes la temperatura (T) y presión (P), el primer término del segundo miembro en la ecuación Z. 1.13 se hace cero, de manera que:

$$dG_{T,P} = G_{m,i}(T, P) dn_{i,T,P} \quad \dots (Z. 1.14)$$

Despejando  $G_{m,i}(T, P)$  se obtiene la definición para el potencial químico de una sustancia  $i$  pura:

$$G_{m,i}(T, P) = \frac{dG_{T,P}}{dn_{i,T,P}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \mu_i \quad \dots (Z. 1.15)$$

Ahora, tomando una de las ecuaciones fundamentales para la energía libre de Gibbs tenemos:

$$dG = -SdT + VdP \quad \dots (Z. 1.16)$$

Dividiendo la ecuación (Z. 1.16) por  $n_i$  se obtiene:

$$dG_m = -S_m dT + V_m dP \quad \dots (Z. 1.17)$$

Donde se ha utilizado  $S_m = S/n_i$ ;  $V_m = V/n_i$  y  $G_m = G/n_i$ . Tratándose de una sustancia pura, la ecuación (Z. 1.17) toma la forma:

$$d\mu_i = -S_m dT + V_m dP \quad \dots (Z. 1.18)$$

Si se mantiene la temperatura constante, el primer término del segundo miembro en la ecuación (Z. 1.18) se hace cero y utilizando la definición del volumen molar para un gas ideal  $V_m = RT/P_i$  se obtiene:

$$d\mu_{i_T} = RT \frac{dP_T}{P_i} \quad \dots (Z. 1.19)$$

Si el gas sufre una transformación isoterma desde un estado con presión  $P_{i_1}$  a otro con presión  $P_{i_2}$ , integrando la ecuación (Z. 1.19) se obtiene:

$$\int_1^2 d\mu_i = RT \int_1^2 P_i^{-1} dP_i \quad \mu_{i_2} - \mu_{i_1} = RT \ln \left( \frac{P_{i_2}}{P_{i_1}} \right) \quad \dots (Z. 1.20)$$

Sea  $P_{i_1}$  la presión estándar  $P^0 \equiv 1\text{bar}$ , entonces  $\mu_{i_1}$  será igual a  $\mu_i^0$  y eliminando el subíndice 2 en la ecuación (Z. 1.20) se obtiene:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left( \frac{P_i}{P^0} \right) \quad \dots (Z. 1.21)$$

Despejando  $\mu_i$  de la ecuación (Z. 1.21) se obtiene la expresión para el potencial químico de un gas ideal puro:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{P_i}{P^0} \right) \quad \dots (Z. 1.22)$$

Por lo tanto, cada uno de los potenciales químicos en la condición de equilibrio (Z. 1.10) viene dado por la ecuación (Z. 1.22), de manera que, sustituyendo en la condición de equilibrio se llega a la siguiente expresión:

$$e \left[ \mu_E^0 + RT \ln \left( \frac{P_E}{P^0} \right) \right] + f \left[ \mu_F^0 + RT \ln \left( \frac{P_F}{P^0} \right) \right] - a \left[ \mu_A^0 + RT \ln \left( \frac{P_A}{P^0} \right) \right] - b \left[ \mu_B^0 + RT \ln \left( \frac{P_B}{P^0} \right) \right] = 0$$

Llevando a cabo los productos indicados y reordenando la expresión anterior se llega a:

$$e\mu_E^0 + f\mu_F^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = -RT \left[ e \ln \left( \frac{P_E}{P^0} \right) + f \ln \left( \frac{P_F}{P^0} \right) - a \ln \left( \frac{P_A}{P^0} \right) - b \ln \left( \frac{P_B}{P^0} \right) \right]$$

Aplicando propiedades de los logaritmos ( $\ln x = \ln x^b$ ;  $\ln a + \ln b = \ln ab$ ;  $\ln a - \ln b = \ln \frac{a}{b}$ ) la expresión anterior, se reduce a:

$$e\mu_E^0 + f\mu_F^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = -RT \ln \frac{\left(\frac{P_E}{P^0}\right)^e \left(\frac{P_F}{P^0}\right)^f}{\left(\frac{P_A}{P^0}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^0}\right)^b} \quad \dots (Z.1.23)$$

Donde la constante de equilibrio en función de las presiones para nuestro sistema (reacción (Z. 1.1)) está definida por:

$$K_p^0 = \frac{\left(\frac{P_E}{P^0}\right)^e \left(\frac{P_F}{P^0}\right)^f}{\left(\frac{P_A}{P^0}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^0}\right)^b} \quad \dots (Z.1.24)$$

Además, ya que  $G_{m,i} = \mu_i$  de acuerdo con la ecuación (Z. 1.15) para una sustancia pura, el miembro izquierdo de la ecuación (Z. 1.23) representa la variación de la energía libre de Gibbs estándar para la reacción, dado que:

$$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i G_{m,i}^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0 = e\mu_E^0 + f\mu_F^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 \quad \dots (Z.1.25)$$

Por lo tanto, insertando las definiciones (Z. 1.24) y (Z. 1.25) en la ecuación (Z. 1.23) se obtiene la relación buscada:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p^0 \quad \dots (Z.1.26)$$

De acuerdo con la definición de la relación (Z. 1.24) se hace evidente que la constante de equilibrio es adimensional [30].

## APENDICE Z.2: Ecuaciones empleadas para el cálculo de propiedades termodinámicas

Este apéndice tiene como propósito dar a conocer las ecuaciones empleadas en el programa Gaussian 09 para el cálculo de propiedades termodinámicas así como las consideraciones y aproximaciones empleadas por el mismo.

Comenzaremos con el factor de Boltzmann el cual es una de las cantidades más útiles y fundamentales en fisicoquímica. El factor de Boltzmann nos dice que si un sistema tiene estados con energías  $E_1, E_2, E_3, \dots$ , la probabilidad  $p_j$  de que el sistema se encuentre en el estado con energía  $E_j(N, V)$  depende exponencialmente de la energía de aquel estado o:

$$p_j \propto e^{-E_j/K_B T} \quad \dots (Z. 2.1)$$

Donde  $K_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura en Kelvin. La suma de las probabilidades debe ser igual a 1, así la constante de normalización para la probabilidad de arriba es  $1/Q$  donde  $Q$  está definida como:

$$Q = \sum_j e^{-E_j/K_B T} \quad \dots (Z. 2.2)$$

La cantidad  $Q$  es llamada una función de partición del sistema. La función de partición es muy importante en termodinámica estadística ya que es posible expresar todas las propiedades termodinámicas de un sistema en términos de  $Q$ . Empleando argumentos de probabilidad y estadística, es posible calcular la energía promedio de un sistema en un conjunto de sistemas. Si denotamos la energía promedio por  $\langle E \rangle$  y proponemos que la energía dependa del número de sistemas  $N$  y del volumen  $V$ , entonces:

$$\langle E \rangle = \sum_j E_j(N, V) p_j = \sum_j \frac{E_j(N, V) e^{-E_j(N, V)/K_B T}}{Q(N, V, T)} = \frac{1}{Q} \sum_j E_j(N, V) e^{-E_j(N, V)/K_B T} \quad (Z. 2.3)$$

Es posible expresar la ecuación Z.2.3 enteramente en términos de  $Q$ . Primero diferenciamos  $\ln(Q)$  con respecto de  $T$  manteniendo  $N$  y  $V$  constantes, entonces se tiene:

$$\left(\frac{\partial \ln(Q)}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{1}{Q} \sum_j \left(\frac{\partial}{\partial T} e^{-E_j(N,V)/K_B T}\right)_{N,V} = \frac{1}{Q K_B T^2} \sum_j E_j e^{-E_j(N,V)/K_B T} \quad (Z. 2.4)$$

De manera que:

$$\frac{1}{Q} \sum_j E_j e^{-E_j(N,V)/K_B T} = K_B T^2 \left(\frac{\partial \ln(Q)}{\partial T}\right)_{N,V} = \langle E \rangle \quad \dots (Z. 2.5)$$

Se postula que la energía del conjunto promedio es igual a la energía observada de un sistema, por lo que:  $\langle E \rangle = E$ .

Otra cantidad que es conveniente definir es la presión en términos de la función de partición. De acuerdo con la primera ley de la termodinámica se tiene:

$$dE = \delta q - PdV \quad \dots (Z. 2.6)$$

Manteniendo la composición constante en un proceso adiabático la ecuación Z.2.6 pasa a ser:

$$dE_N = -PdV_N \quad \dots (Z. 2.7)$$

Despejando la presión se tiene:

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_N \quad \dots (Z. 2.8)$$

Ahora, para continuar se evaluará la derivada de  $\ln(Q)$  con respecto al volumen  $V$  manteniendo la temperatura y la composición constantes ( $T, N$ ):

$$\left(\frac{\partial \ln(Q)}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{1}{Q} \sum_j \left(\frac{\partial}{\partial V} e^{-E_j(N,V)/K_B T}\right)_{N,T} = -\frac{1}{Q K_B T} \sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N e^{-E_j(N,V)/K_B T} \quad (Z. 2.9)$$

Ahora bien, empleando un procedimiento similar al de la energía, se tiene para la presión:

$$\langle P \rangle = \sum_j P_j p_j = \sum_j \frac{P_j e^{-E_j(N,V)/K_B T}}{Q(N,V,T)} = \frac{1}{Q} \sum_j P_j e^{-E_j(N,V)/K_B T} \quad (Z.2.10)$$

Insertando la definición de la ecuación Z.2.8 en la ecuación Z.2.10 se tiene:

$$\langle P \rangle = -\frac{1}{Q} \sum_j \left( \frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N e^{-E_j(N,V)/K_B T} \quad \dots (Z.2.11)$$

Y por ultimo insertando la definición de la ecuación de la ecuación (Z.2.9) en la ecuación (Z.2.11) se obtiene la relación buscada:

$$\langle P \rangle = K_B T \left( \frac{\partial \ln(Q)}{\partial V} \right)_{N,T} \quad \dots (Z.2.12)$$

Ahora bien, una de las cantidades más fundamentales para el cálculo de propiedades termodinámicas es la entropía  $S$ , derivaré una ecuación para la entropía en términos de la función de partición. Partiendo de la segunda ley de la termodinámica se tiene:

$$dE = T dS - P dV; \quad dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad \dots (Z.2.13)$$

Empleando la relación:  $d(T^{-1}E) = T^{-1}dE - ET^{-2}dT$  la ecuación anterior se puede reescribir como:

$$dS = d(T^{-1}E) + \frac{E}{T^2} dT + \frac{P}{T} dV \quad \dots (Z.2.14)$$

Insertando las relaciones (Z.2.5) y (Z.2.12) la ecuación anterior queda:

$$dS = d(T^{-1}E) + K_B \left( \frac{\partial \ln(Q)}{\partial T} \right)_{N,V} dT + K_B \left( \frac{\partial \ln(Q)}{\partial V} \right)_{N,T} dV$$

$$dS = d(T^{-1}E) + K_B \left[ \left( \frac{\partial \ln(Q)}{\partial T} \right)_{N,V} dT + \left( \frac{\partial \ln(Q)}{\partial V} \right)_{N,T} dV \right] \quad \dots (Z.2.16)$$

Los términos dentro de los corchetes corresponden a la diferencial total de  $\ln(Q)$  de manera que:

$$dS = d(T^{-1}E) + K_B d \ln(Q) \quad \dots (Z. 2.17)$$

Integrando la ecuación Z.2.17 y haciendo la constante de integración C igual a cero se tiene la relación buscada para la entropía:

$$S = K_B T \left( \frac{\partial \ln(Q)}{\partial T} \right)_{N,V} + K_B \ln(Q) \quad \dots (Z. 2.18)$$

De acuerdo con la estadística de Boltzmann, la función de partición puede reescribirse como:

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!}; \quad q(N, V) = \sum_j e^{-\beta \epsilon_j} \quad \dots (Z. 2.19)$$

Con  $\beta = 1/K_B T$ , Para un número  $N$  de sistemas muy grande conviene utilizar la aproximación de Stirling:

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N \quad \dots (Z. 2.20)$$

De manera que la entropía adquiere la forma:

$$S = NK_B T \left( \frac{\partial \ln(q)}{\partial T} \right)_V + NK_B \ln \left( \frac{q(V, T)}{N} \right) + NK_B \quad \dots (Z. 2.21)$$

La forma usada en Gaussian es un caso especial. Primero insertamos la definición de número de moles  $n = N/N_A$  siendo  $N_A$  el número de Avogadro, de manera que la ecuación Z.2.21 se reescribe como:

$$S = nN_A K_B T \left( \frac{\partial \ln(q)}{\partial T} \right)_V + nN_A K_B \ln \left( \frac{q(V, T)}{N} \right) + nN_A K_B \quad \dots (Z. 2.22)$$

Factorizando términos semejantes y empleando la definición de que  $R = N_A K_B$  siendo  $R$  la constante universal de los gases, la ecuación anterior queda:

$$S = nR \left[ T \left( \frac{\partial \ln(q)}{\partial T} \right)_V + \ln \left( \frac{q(V, T)}{N} \right) + 1 \right] \quad \dots (Z. 2.23)$$

Dividiendo la entropía por el número de moles  $n$ , se tiene la entropía molar  $S_m = S/n$  y la ecuación Z.2.23 toma la forma:

$$S_m = R \left[ T \left( \frac{\partial \ln(q)}{\partial T} \right)_V + \ln \left( \frac{q(V, T)}{N} \right) + 1 \right] \quad \dots (Z. 2.24)$$

También es posible mover el tercer término dentro del logaritmo como  $e$ , haciendo  $N = 1$ ; y asumiendo que para el caso de una molécula  $q(V, T) = q_{tr} q_{vib} q_{rot} q_{el}$  se llega a:

$$S_m = R \left[ T \left( \frac{\partial \ln(q)}{\partial T} \right)_V + \ln(q_{tr} q_{vib} q_{rot} q_{el} e) \right] \quad \dots (Z. 2.25)$$

Siendo  $q_{tr}$ ,  $q_{vib}$ ,  $q_{rot}$  y  $q_{el}$  las funciones de partición traslacional, vibracional, rotacional y electrónica respectivamente. De la relación Z.2.25 se hace evidente que la entropía total es la suma de las contribuciones traslacional, vibracional, rotacional y electrónica respectivamente.

### Contribución Traslacional

Para la deducción de la contribución traslacional se parte del resultado obtenido en la aproximación de la partícula en una caja tridimensional:

$$\epsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (Z. 2.26)$$

Siendo  $m$  la masa del sistema y  $a, b, c$  los lados de la caja. Igualando los lados de la caja, es decir,  $a = b = c$  se tiene:

$$\epsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \dots (Z. 2.27)$$

Sustituyendo el valor de energía en la función de partición traslacional se tiene:

$$q_{tr} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_j} = \sum_{n_x, n_y, n_z=0}^{\infty} e^{-\left[\frac{\beta h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right]}$$

$$q_{tr} = \sum_{n_x=0}^{\infty} e^{-\left[\frac{\beta h^2 n_x^2}{8ma^2}\right]} \sum_{n_y=0}^{\infty} e^{-\left[\frac{\beta h^2 n_y^2}{8ma^2}\right]} \sum_{n_z=0}^{\infty} e^{-\left[\frac{\beta h^2 n_z^2}{8ma^2}\right]} \quad (Z. 2.28)$$

Los índices en las sumatorias son variables mudas, de manera que es posible reescribir la ecuación Z.2.28 como:

$$q_{tr} = \left[ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{\beta h^2 n^2}{8ma^2}\right)} \right]^3 \quad \dots (Z. 2.29)$$

Analizando la sumatoria de la ecuación de arriba, ésta es prácticamente continua, de manera que es posible aproximarla a una integral; es decir:

$$q_{tr} = \left[ \int_0^{\infty} e^{-\left(\frac{\beta h^2 n^2}{8ma^2}\right)} dn \right]^3 \quad \dots (Z. 2.30)$$

Haciendo  $\alpha = \beta h^2 / 8ma^2$  se tiene:

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha n^2} dn = \left(\frac{\pi}{4\alpha}\right)^{1/2}$$

De manera que la función de partición traslacional queda:

$$q_{tr} = \left[\left(\frac{\pi}{4\alpha}\right)^{1/2}\right]^3 = \left[\frac{2\pi m K_B T a^2}{h^2}\right]^{3/2} = \left[\frac{2\pi m K_B T}{h^2}\right]^{3/2} a^3$$

$$q_{tr} = \left[\frac{2\pi m K_B T}{h^2}\right]^{3/2} V \quad \dots (Z. 2.31)$$

La derivada parcial de  $\ln(q_{tr})$  con respecto de  $T$  es:

$$\left(\frac{\partial \ln(q_{tr})}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2T} \quad \dots (Z.2.32)$$

El segundo término en la ecuación Z.2.25 es un pequeño artificio ya que no conocemos  $V$ .

Para un gas ideal  $PV = nRT = NRT/N_A = NK_B T$  con  $N = 1$ ;  $V = K_B T / P$  Por

consecuencia, la función de partición traslacional empleada en Gaussian es:

$$q_{tr} = \left[\frac{2\pi m K_B T}{h^2}\right]^{3/2} \frac{K_B T}{P} \quad \dots (Z.2.33)$$

La correspondiente entropía traslacional molar empleada en Gaussian es (a partir de las definiciones Z.2.32 y Z.2.33):

$$S_{m,tr} = R \left[ T \left(\frac{\partial \ln(q_{tr})}{\partial T}\right)_V + \ln(q_{tr} e) \right] = R \left[ \frac{5}{2} + \ln(q_{tr}) \right] \quad \dots (Z.2.34)$$

### Contribución Vibracional

Para la deducción de la función de partición vibracional y la correspondiente entropía vibracional se parte del resultado obtenido en la aproximación del oscilador armónico:

$$\epsilon_{\vartheta} = \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad \dots (Z.2.35)$$

La función de partición vibracional estará definida como:

$$q_{vib} = \sum_{\vartheta=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{\vartheta}} = \sum_{\vartheta=0}^{\infty} e^{-\beta(\vartheta + \frac{1}{2})h\nu} = \sum_{\vartheta=0}^{\infty} e^{-\beta h\nu \vartheta - (\beta h\nu/2)} = \sum_{\vartheta=0}^{\infty} e^{-\beta h\nu \vartheta} e^{-(\beta h\nu/2)}$$

$$q_{vib} = e^{-(\beta h\nu/2)} \sum_{\vartheta=0}^{\infty} e^{-\beta h\nu \vartheta} = e^{-(\beta h\nu/2)} \sum_{\vartheta=0}^{\infty} (e^{-\beta h\nu})^{\vartheta} \quad \dots (Z.2.36)$$

Analizaremos la sumatoria en la ecuación Z.2.36. Primero por conveniencia haremos un cambio de variable, sea  $x = e^{-\beta h\nu}$ , entonces se tiene:

$$\sum_{\vartheta=0}^{\infty} x^{\vartheta} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots \quad (\text{Z.2.37})$$

De acuerdo con la progresión geométrica, es fácil demostrar que:

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots \quad (\text{Z.2.38})$$

Las ecuaciones Z.2.37 y Z.2.38 son equivalentes, de manera que es posible reescribir la ecuación Z.2.36 como:

$$q_{vib} = e^{-(\beta h\nu/2)} \left( \frac{1}{1-x} \right) = \frac{e^{-(\beta h\nu/2)}}{1 - e^{-\beta h\nu}} = \frac{e^{-h\nu/2K_B T}}{1 - e^{-h\nu/K_B T}} \quad \dots (\text{Z.2.39})$$

Sabemos que una molécula no lineal tiene  $3n_{\text{átomos}} - 6$  modos normales de vibración. Por ende la energía total será la suma de las energías correspondientes de cada modo normal de vibración, es decir  $\epsilon_{Tot} = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_{\kappa}$  y por ende la función de partición vibracional será:

$$q_{vib} = q_1 q_2 q_3 \dots q_{\kappa} = \prod_{\kappa} q_{\kappa} = \prod_{\kappa} \frac{e^{-\theta_{v,\kappa}/2T}}{1 - e^{-\theta_{v,\kappa}/T}} \quad \dots (\text{Z.2.40})$$

Siendo  $\theta_{v,\kappa} = h\nu_{\kappa}/K_B$  la temperatura vibracional característica. Se tiene:

$$\ln(q_{vib}) = -\frac{1}{2T} \sum_{\kappa} \theta_{v,\kappa} - \sum_{\kappa} \ln(1 - e^{-\theta_{v,\kappa}/2T})$$

$$\left( \frac{\partial \ln(q_{vib})}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{2T^2} \sum_{\kappa} \theta_{v,\kappa} + \frac{1}{T^2} \sum_{\kappa} \theta_{v,\kappa} \left( \frac{e^{-\theta_{v,\kappa}/2T}}{1 - e^{-\theta_{v,\kappa}/2T}} \right)$$

Por lo que la relación empleada para la entropía vibracional molar en Gaussian será:

$$S_{m,vib} = R \sum_{\kappa} \left[ \frac{\theta_{v,\kappa}}{T(e^{\theta_{v,\kappa}/T} - 1)} - \ln(1 - e^{-\theta_{v,\kappa}/2T}) \right] \quad \dots (\text{Z.2.41})$$

