

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA EN QUÍMICA
CENTRO DE EQUILIBRIO EN SOLUCION
LABORATORIO DE QUIMICA COMPUTACIONAL



CALCULO DE PARAMETROS TERMODINAMICOS EN LOS COMPLEJOS DE BERILIO (II): $\text{Be}(\text{OH})_2$, $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, y $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ EMPLEANDO METODOS DFT.

Trabajo especial de grado presentado ante la
ilustre Universidad Central de Venezuela por
el Br. Rodney Humberto Casanova Quilaguy
para optar al título de licenciado en química

CARACAS, Mayo de 2015

Yo, Dra. Mary Lorena Araujo, profesora e investigadora titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela y el Dr. Héctor Franco profesor e investigador del Laboratorio de Química Teórica Computacional de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

CERTIFICAMOS

Que el Presente trabajo especial de grado, titulado:

CALCULO DE PARAMETROS TERMODINAMICOS EN LOS COMPLEJOS DE BERILIO (II): $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ y $\text{Be}(\text{OH})_2$ EMPLEANDO METODOS DFT.

Presentado por el Br. Casanova Rodney C.I 13.514.761, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Química Teórica Computacional en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencia de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, fue revisado por nosotros y con esta fecha autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. Héctor Franco
(Tutor)

Quienes suscriben, designados por la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo especial de grado titulado:

CALCULO DE PARAMETROS TERMODINAMICOS EN LOS COMPLEJOS DE BERILIO (II): $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ y $\text{Be}(\text{OH})_2$ EMPLEANDO METODOS DFT.

Presentado por el Br. Rodney H Casanova Q, C.I 13.514.761, para optar al título de licenciado en Química, certificamos que dicho trabajo especial de grado cumple con los requisitos exigidos por el reglamento vigente de trabajo especial de grado de la escuela de química de la U.C.V, lo declaramos aprobado.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. Héctor Franco
(Tutor)

Dra. Lupe Márquez
(Jurado)

Dr. José D. Martínez
(Jurado)

Dedicatoria

Quiero dedicar este Trabajo Especial de Grado a grandes personas quienes forman parte de mi vida, por su apoyo y amor:

Ethan: Hijo tu partida fue el dolor más profundo que he vivido, pero sé que donde estas me acompañaras en todos los momentos, me apoyarás tomando mi dedo como siempre lo hiciste, te extraño y te amare siempre. A pesar de tener solo días de nacidos me enseñaste a luchar a aferrarme hasta el último aliento, en este momento de felicidad deseo con todo mi corazón verte y sé que aunque no estas físicamente estas a mi lado...Te AMO HIJO, todos mis triunfos serán los tuyos también.... hasta pronto hijo..... recuerda nuestra historia aún no ha comenzado...

Georgiana: Hija, tu llegada a mi vida es lo más hermoso, motivo de alegría para dar lo mejor de mí tu ejemplo de lucha y esperanza como propósito para lograr todo ..Te amo todos los demás logros son y serán para ti mi Bella Odette.....Gracias.

Alejandra: Gracias por tanto corazón eres mi roca y sin ti no hubiese logrado esto, tu constancia y confianza en mí son razones que me motivaron, soy afortunado de tenerte como mi esposa y por tantos años de apoyo y amor Te Amo esto y los próximos son mi mejor regalo por tanto Gracias TOTALES mi vida.

Ana Quilaguy: Madre gracias por darme el regalo de la vida y enseñarme que el trabajo duro y la perseverancia son factores que determinan el éxito.....Te amo y daré todo lo mejor de mí, como me lo enseñaste, para lograr mis objetivos....Gracias por tu apoyo y amor.

Agradecimientos

A Dios todo poderos

A la Universidad Central de Venezuela la cual contribuyo a mi formación personal y académica.

A la **Doctora Mary Lorena Araujo (tutor)**, quien siempre estuvo dispuesta a apoyarme con sus ideas, aporte, confianza y conocimiento, de manera incondicional durante la elaboración de este proyecto, quien se convirtió en la guía fundamental de este Trabajo Especial de Grado.

Al **Doctor Héctor Franco (tutor)**, quien siempre estuvo dispuesto a enseñarme, quien de manera incondicional, dando el todo por el todo durante la investigación, despertando en mí el interés por la química teórica y computacional y, el cual se convirtió en el profesor amigo que todo estudiante quisiera tener.

A los Doctores, **Emilio Squittieri, Felipe Brito, Lupe Márquez, Daniel Martínez y Luis Puerta**, por sus consejos y aportes basados en sus conocimientos y gran experiencia.

A todos **profesores** de la **Escuela de Química**, que fueron parte de mi formación, los cuales me brindaron su conocimiento y colaboración, aportando una gran orientación durante la investigación que me llevó a concluir satisfactoriamente.

A los laboratorios del **Centro de Equilibrio en Solución** y el **Laboratorio de Química Teórica Computacional** al ceder todo sus recursos para la elaboración de este proyecto.

Resumen

En trabajos experimentales de medidas de fuerza electromotriz (emf), con un exhaustivo estudio sobre la hidrólisis del ion Be(II) en perclorato de sodio (NaClO_4) con concentración 3 M como medio iónico inerte, e intervalo de pH de $2 \leq \text{pH} \leq 5,5$ a 25°C fueron verificados los resultados obtenidos por Kakihana y Sillen, y los reportados bajo estas mismas condiciones empleando medidas de emf(H) y calorimétricas, por M. L. Araujo y F. Brito, reportaron la presencia de varias especies en el medio, como el: $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ (predominante en solución) y las especies minoritarias $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, y $[\text{Be}(\text{OH})_2]$, lograron determinar los valores experimentales de las funciones de estado termodinámicas ΔS , ΔH , y ΔG , de las especies $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$ y $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$.

El presente trabajo de investigación es el estudio modelado y caracterización del sistema químico anteriormente mencionado, utilizando para ello química computacional, con la que se obtuvo los valores termodinámicos de las mencionadas funciones de estado de las especies de Be^{2+} de la forma $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ y $\text{Be}(\text{OH})_2$, donde fue incluido el medio, empleando el método teórico computacional CPCM (Método continuo polarizable). Fue determinado el valor experimental de la constante dieléctrica (ϵ) del $\text{NaClO}_{4(\text{ac})}$ [$\epsilon = 74,9(5)$], empleada posteriormente para el cálculo computacional.

En el caso del complejo $[\text{Be}(\text{OH})_2]$ no hubo referencia, experimentales para comparar, por lo que se reportó únicamente el estimado calculado. Para tal fin, se empleó el programa Gaussian 09 por la versatilidad de sus métodos a nivel computacional, combinado con la química cuántica y con la teoría del funcional de la densidad (DFT). Este permitió la optimización de la geometría de los complejos de berilio en estudio, construidas por medio de la interfase gráfica GaussView, bajo los parámetros de bases gaussianas del tipo 6-31++G**, y el funcional B3-LYP con el cual se consideró la

correlación electrónica en el sistema. Para el modelado del medio de reacción (o el medio iónico experimental), presente en las condiciones iniciales, se utilizó el CPCM contenido en este software y el estimado experimental de la constante dieléctrica $\epsilon = 74,9(5)$.

Esta última fue obtenida por métodos experimentales empleando técnicas electroquímicas de barrido de potencial. Adicional a esto se realizó el cálculo a nivel teórico de la constante dieléctrica estática ($\epsilon_{\text{epsinf}} = 2,20$) para una mejor descripción del medio iónico ($\text{NaClO}_{4(\text{ac})}$), a través de los estudios hechos por Helber Barbosa & Fernando Jiménez^[1] logrando resultados teóricos de los parámetros reportados, a partir de las Ecuaciones 1,2 y 3.

$$D = \eta^k \quad (1)$$

$$K = K_1X_1 + K_2X_2 \quad (2)$$

$$K = \ln D / \ln \eta \quad (3)$$

donde K_1 y K_2 corresponden al parámetro constante de cada componente y X_1 , X_2 a la fracción en peso de cada uno de los componente en la mezcla.

Para los cálculos de los parámetros termoquímicos de las estructuras en estudio, se utilizó la técnica de Cálculos de frecuencias contenida en el programa Gaussian 09. Se permitieron la comparación de los valores reportados experimentalmente con los obtenidos bajo el estudio teórico con los métodos de Gaussian 09. Las posibles desviaciones en la determinación de estos parámetros u otros parámetros obtenidos, dieron noción de la versatilidad de estos métodos con respecto a las técnicas experimentales utilizadas por M. L. Araujo y F. Brito, los cuales presentaron poca dificultad para el manejo de los datos y los recursos computacionales, al mostrar baja desviación en los resultados, además de ofrecer solución y explicación precisa o exacta en casos de sistemas, como los estudiados.

Índice general

Contenido	Pag
Resumen	6
Índice general	8
Índice de tablas	11
Índice de Figura	15
1.Introducción	19
2.Berilio	32
2.1 Propiedades generales	32
2.2 Numero de coordinación y enlaces del berilio	36
2.2.1 El número de coordinación	36
2.2.2 Enlace	36
2.3 Características de los compuestos de berilio	38
2.3.1 Compuestos de berilio	39
2.3.2 Complejos de berilio tipo acuo	40
2.4 Química del berilio	41
2.4.1 Los Complejos de berilio y los métodos teóricos computacionales	42
3. Química Computacional	44
3.1 Química computacional	44
3.1.1 Mecánica Cuántica	46
3.1.2 Métodos de calculo	47
3.1.3 Métodos semi empíricos	47
3.1.4 Métodos <i>ab initio</i>	49
3.1.5 Aproximación de Born- Oppenheimer	54
3.2 DFT, Teoría del funcional de la densidad	54
3.2.1 Funcionales híbridos	64
3.2.1.1 Funcionales híbridos B3LYP	64
3.2.1.2 Conjunto de funciones base	65
3.2.1.3 Superficies de energía potencial	68
3.2.1.4 Geometría molecular	69
3.2.1.5 Optimización de la geometría	71
4. Propiedades termodinámicas	73
4.1 Conceptos fundamentales	73
4.2 Tipos de propiedades termodinámicas	73
4.3 Funciones de estado	74
4.3.1 Requisitos de las funciones de estado	78
5. Justificación y antecedentes	79

5.1 Justificación	79
5.2 Antecedentes	80
6. Método y programas computacionales	82
6.1 Gaussian 09	82
6.1.1 Ventajas de Gaussian 09	83
6.1.2 Métodos nuevos y mejorados	83
6.1.2.1 Funcionales que ofrece la DFT	84
6.1.2.2 Clases de bases	84
6.1.3 Métodos termoquímicos de Gaussian 09	85
6.1.3.1 Calculo de frecuencia	85
7. Medio solvente	87
7.1 Efecto solvente	87
7.1.1 Campo de reacción	87
7.1.2 Características del dieléctrico continuo	88
7.1.3 Modelos de disolvente continuo	89
7.2 Método del continuo polarizable (PCM)	89
7.2.1 Método CPCM	91
7.3 Calculo experimental de la constante dieléctrico del NaClO ₄	92
7.3.1 Métodos electroquímicos de perturbación	93
8. Objetivos generales y específicos	98
8.1 Objetivos general	98
8.2 Objetivos específicos	98
9. Metodología	100
9.1 Parámetros geométricos	100
9.1.1 Construcción o modelado de las estructuras Be(OH) ₂ , [Be ₂ (OH)] ³⁺ , [Be ₃ (OH) ₃] ³⁺	100
9.2 Optimización	101
9.2.1 Fase gas	101
9.2.2 Fase condensada	102
9.2.3 Disolución electrolítica	103
9.2.3.1 Preparación de la disolución de NaClO ₄	103
9.2.3.2 Optimización con el medio iónico NaClO ₄	104
9.3 Calculo de los parámetros termoquímicos	104
9.4 Esquema Metodológico	105
10. Discusión de resultados	106
10.1 Parámetros geométricos	106

10.2 Parámetros termoquímicos	128
Conclusiones	135
Referencias	137
Apéndice	148
12.1 Sección A: Protocolo para el manejo de datos y resultados	148
12.1.4 Sección A-4 Definición de la constante de equilibrio	166

Índice de tablas

1.1.	Valores de las funciones de estado termodinámicas, reportadas en los trabajos experimentales de <i>Birgitta Carell y Ake Olin</i> ^[6] para la formación de los complejos $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ y $\text{Be}(\text{OH})_2$, producto de la hidrólisis del ion Be^{2+} a pH cercano al neutro.	21
2.1.	Potenciales estándar de reducción.	34
2.2.	Propiedades Físicas	35
10.1	Comparación del resultado obtenido de cálculo de energía de optimización de la molécula de agua donde se incluyen (I) y no incluyen (nI) la correlación electrónica, con los reportados en la literatura.	107
10.2	Comparación de los valores de distancia de enlace de los complejos $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ y $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, calculadas con el método B3LYP/6-31++G** (2d,2p), con los valores obtenidos a través de los métodos RHF/6-31G(d) y la técnica experimental de distracción de rayos x para especies similares de trímero	108
10.3	Comparación de los valores de ángulos de enlace de los complejos $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ y $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, calculados con el método B3LYP/6-31++G** (2d,2p), con los valores obtenidos a través de los métodos RHF/6-31G(d) y la técnica experimental de distracción de rayos X para especies similares de trímero	109
10.4	Valores de distancia de enlace en fase gas para las complejos de berilio de estructuras: $\text{Be}(\text{OH})_2$ $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$ $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$. Calculadas con un nivel de B3LYP/6-31++G**(2d,2p)	112
10.5	Valores de distancia de enlace en fase condensada para las complejos de berilio de estructuras: $\text{Be}(\text{OH})_2$ $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$	113

- [Be₃(OH)₃]³⁺. Calculadas con un nivel de B3LYP/6-31++G**(2d,2p) y modelado solvente con el medio CPCM.
- 10.6 Valores de distancia de enlace en fase condensada iónica, por la presencia de la sal NaClO₄, de los complejos de berilio de 114 estructuras: Be(OH)₂ [Be₂OH]³⁺ [Be₃(OH)₃]³⁺. Calculadas con un nivel de B3LYP/6-31++G**(2d,2p) y modelado el medio solvente con el método CPCM y la constante dieléctrica ε=74,9(5)
- 10.7 Valores de ángulos de enlace en fase gas para las complejos de berilio de estructuras: Be(OH)₂ [Be₂OH]³⁺ [Be₃(OH)₃]³⁺. Calculadas 115 con un nivel de B3LYP/6-31++G**(2d,2p)
- 10.8 Valores de ángulos de enlace en fase condensada para las complejos de berilio de estructuras: Be(OH)₂ [Be₂OH]³⁺ 120 [Be₃(OH)₃]³⁺. Calculadas con un nivel de B3LYP/6-31++G**(2d,2p) y modelado del medio solvente con el método CPCM
- 10.9 Valores de ángulos de enlace en fase condensada e iónica, por la presencia de la sal NaClO₄, de los complejos de berilio de 121 estructuras: Be(OH)₂ [Be₂OH]³⁺ [Be₃(OH)₃]³⁺. Calculadas con un nivel de B3LYP/6-31++G**(2d,2p) y modelado del medio solvente con el método CPCM y la constante dieléctrica ε=74,9(5)
- 10.10 Funciones de estado termodinámicas ΔH, ΔG, ΔS obtenidas por medio de los métodos de cálculo de frecuencia en la suite 130 Gaussian 09, realizados con la base 6-31**g++ (2d,2p) y el funcional B3LYP. Constantes de estabilidad -lnβ_{pq} a través de ΔG = -1.3642Logβ_{pq}.
- 10.11 Funciones de estado termodinámicas ΔH, ΔG, ΔS obtenidas por medio de los métodos de cálculo de frecuencia en la suite 132 Gaussian 09, realizados con la base 6-31**g++ (2d,2p) y el funcional B3LYP. Constantes de estabilidad -lnβ_{pq} a través de ΔG

- = -1.3642Log β_{pq} . Adicionando el método CPCM para modelado de medio condensado.
- 10.12 Funciones de estado termodinámicas ΔH , ΔG , ΔS obtenidas por medio de los métodos de cálculo de frecuencia en la suite 134 Gaussian 09, realizados con la base 6-31**g++ (2d,2p) y el funcional B3LYP. Constantes de estabilidad -ln β_{pq} a través de ΔG = -1.3642Log β_{pq} . Adicionando el método CPCM para modelado de medio iónico.
- 12.1 Valores en el vacío del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas 150 en la formación del complejo $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12
- 12.2 Valores en el vacío del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas 151 en la formación del complejo $[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}$, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12
- 12.3 Valores en el vacío del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas 152 en la formación del complejo $[\text{Be}(\text{OH})_2]$, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12
- 12.4 Valores en medio acuoso del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies 153 involucradas en la formación del complejo $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12

- 12.5 Valores en medio acuoso del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la formación del complejo $[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}$, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12 154
- 12.6 Valores en medio acuoso del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la formación del complejo $[\text{Be}(\text{OH})_2]$, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12 155
- 12.7 Valores en medio salino (NaClO_4) del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la formación del complejo $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12 156
- 12.8 Valores en medio salino (NaClO_4) del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la formación del complejo $[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}$, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12 157
- 12.9 Valores en medio salino (NaClO_4) del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la formación del complejo $[\text{Be}(\text{OH})_2]$, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12 158

Índice de figuras

1.1	Clasificación de los métodos de la química computacional	20
1.2	Relación entre la química computacional, la teórica, la mecánica cuántica y la química molecular.	20
1.3	Vista en perspectiva de la especie trimérico $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Imagen modelada, a partir de los datos obtenidos del trabajo de Franco Cecconi et al. Acerca del aislamiento de la especie $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Se empleó la interface gráfica Gaussview 5.0 y optimizó a través de DFT con el software Gaussian 09.	23
1.4	Estructura de un quelato, metal que es acomplejado con EDTA.	24
1.5	Representación de una celda electrolítica (a) en términos de un circuito eléctrico (b) lineal elemental.	29
2.1	Vector de momento dipolar de los complejos de berilio (a) $\text{Be}(\text{OH})_2$, (b) $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, y (c) $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$. Las últimas dos son moléculas polares. El caso de la molécula de hidróxido de berilio $\text{Be}(\text{OH})_2$ no presenta polaridad porque sus dipolos de enlace se cancelan mutuamente. Imágenes obtenidas, durante el cálculo de propiedades termodinámicas con el uso del programa Gaussian 09.	34
2.2	Imagen de la estructura cristalina del berilio, (Be) y algunos datos cristalográficos. Generalic, Eni. Berilio. Tabla periódica de los elementos [en línea datos e imagen buscados en internet]. 2013. [fecha de consulta: 5 Oct. 2013]. Disponible http://www.periodni.com/es/be.html	36
2.3	Estructuras de algunos de los complejos de berilio: a) estructura del trianión $[\text{Be}_2(\text{OH})_7]^{3-}$, b) estructura del tricatió cíclico $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en la sal de picrato. Estructuras tomadas del trabajo de Hubert Schmidbaur. [Hubert Schmidbaur. 2001. Recent	40

- contributions to the aqueous coordination chemistry of beryllium. Reviews.* p. 225-228. Garching, Alemania.
- 2.4 Diagrama de distribución de complejos de berilio (II) en función del pH. ^[62] 41
- 3.1 Cuadro resume de las características, de los principales métodos teóricos de la Química Computacional (QC). En la mayoría de las aplicaciones se supone la aproximación Born-Oppenheimer para la separación del movimiento electrónico y nuclear. De esta manera, los métodos de la QC se utilizan para explorar las superficies de energía potencial (repulsión internuclear + energía electrónica) en función de la geometría molecular. 45
- 3.2 Densidad electrónica (rojo), estructura molecular (negro) y dominios atómicos separados por líneas verdes, para la molécula de $\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_2)_2$. (a) Determinada a través de difracción de rayos X, y (b) calculada. El patrón de las líneas de contorno es 2×10^n , 4×10^n y 8×10^n , donde n varía desde -3 a 0 u. a. imagen extraída de Oscar Gálvez González, 2002. *Estudios de la formación de Dímeros con enlace de hidrógeno a través de la Densidad electrónica. Universidad Complutense de Madrid, p 5.* 57
- 3.3 Esquema de métodos de cálculo en DFT. S representa la aproximación de Slater [11] al término de canje. B representa la aproximación de Becke al canje. LYP hace referencia a la aproximación de Lee-Yang-Parr^[93] al funcional de correlación y VWN, a la aproximación LDA del término de correlación de Vosko, Wilk y Nusair^[94]. 62
- 3.4 Superficie de energía potencial donde se identifican los mínimos globales correspondientes a reactantes, productos y punto de ensilladura de primer orden, correspondiente al estado de 71

	transición ^[111]	
4.1	Procesos entálpicos de absorción y liberación de calor ^[120]	75
6.1	Salida en un ejemplo de cálculo Gaussian 09 de frecuencia, para la determinación de propiedades termoquímicas ^[134] .	86
7.1	Esquema de un condensador eléctrico ^[144]	92
7.2	Esquema de un salto de potencial de un circuito RC ^[147]	93
7.3	(a) transitorio de corriente (i vs. t) resultante para un salto de potencial, (b) salto de potencial y (c) relación de concentración con respecto a la distancia del electrodo para $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.	95
7.4	Salto experimental de corriente para un circuito RC.	95
7.5	Respuesta experimental para un salto de corriente en un circuito RC.	96
7.6	(a) Respuesta experimental para una rampa de potencial en un circuito RC, (b) respuesta experimental para un cambio en el sentido de la velocidad de barrido de potencial lineal, aplicado sobre un circuito RC.	97
10.1	Estructura probable del Complejo $\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ interaccionando con seis (6) moléculas de agua	110
10.11	Formación relativa de especies de berilio (II), de su proceso de hidrolisis, en función del pH, donde se omite el ataque de las moléculas de H_2O al berilio.	111
10.2	Estructura probable del Complejo $\text{Be}(\text{OH})_2$ en el vacío	117
10.3	Estructura probable del Complejo $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$ en el vacío	118
10.4	Estructura probable del Complejo $\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ en el vacío	119
10.5	Estructura probable del Complejo $\text{Be}(\text{OH})_2$ en Agua	122
10.6	Estructura probable del Complejo $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$ en Agua	123
10.7	Estructura probable del Complejo $\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ en Agua	124
10.8	Estructura probable del Complejo $\text{Be}(\text{OH})_2$ en fase condensada y	

- medio salino de NaClO_4 modelado con el método CPCM y la 125
constante dieléctrica $\epsilon=74,9(5)$
- 10.9 Estructura probable del Complejo $[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}$ en fase
condensada y medio salino de NaClO_4 modelado con el método 126
CPCM y la constante dieléctrica $\epsilon=74,9(5)$
- 10.10 Estructura probable del Complejo $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ en fase 127
condensada y medio salino de NaClO_4 modelado con el método
CPCM y la constante dieléctrica $\epsilon=74,9(5)$

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad la química computacional es una de las áreas más importantes, en este siglo y final del pasado, para el estudio de sistemas atómicos y/o moleculares aislados o en medios de reacción. Es también llamada Química teórica, *porque emplea una o más reglas que son postuladas para regir los sistemas físicos* ^[2]. Ello permite que tales sistemas sean modelados bajo fundamentos teóricos y leyes tanto físicas como químicas.

Entre las propiedades que se estudiaron y determinaron tenemos: fisicoquímicas, termodinámicas, de las estructuras o geometrías $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ y $\text{Be}(\text{OH})_2$. Esto involucró la utilización de computadoras de alto rendimiento, sistemas operativos de alto desempeño, con software o paquetes computacionales específicos como: GaussView y Gaussian 09^[3], etc., que permitieron el diseño, la caracterización para acceder a la información cualitativa como cuantitativa, de los sistemas químicos modelados computacionalmente, en cualquiera de los estados de la materia (sólido, líquido, o gaseoso); los cuales utilizan métodos mecano cuánticos, que son tratamientos teóricos completos para átomos, o/y moléculas, que suponen el cálculo de la función de onda electrónica.

Entre las aproximaciones para el cálculo de propiedades moleculares se tienen, distintos métodos definidos por la química computacional, como muestra figura 1.1. Entre los métodos ab initio, se encuentra el método del funcional de la densidad ^[4], (DFT), utilizado para la optimización de las estructuras estudiadas.

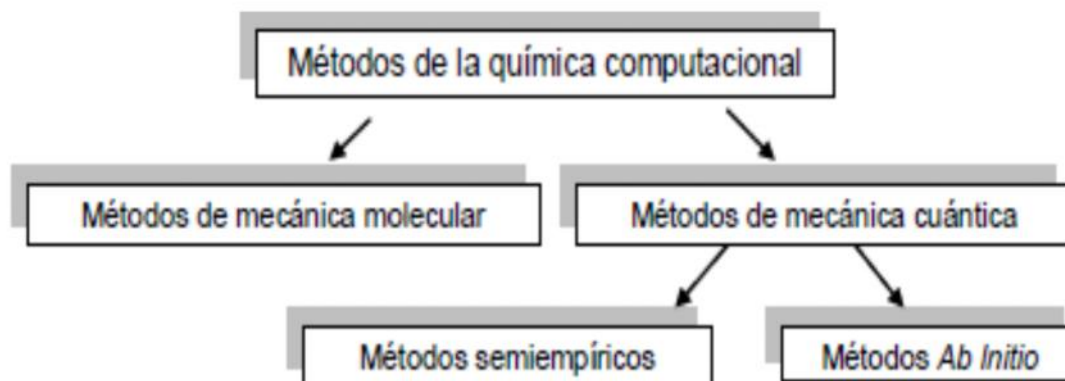


Figura 1.1: Clasificación de los métodos de la química computacional.

Por otra parte el software *Gaussian 09*, hace uso de teorías ya establecidas en química y en física, tales como la cuántica, la mecánica cuántica, parte de la semi-clásica^[5] y la relación entre estas teorías con la química como lo muestra la figura 1.2.

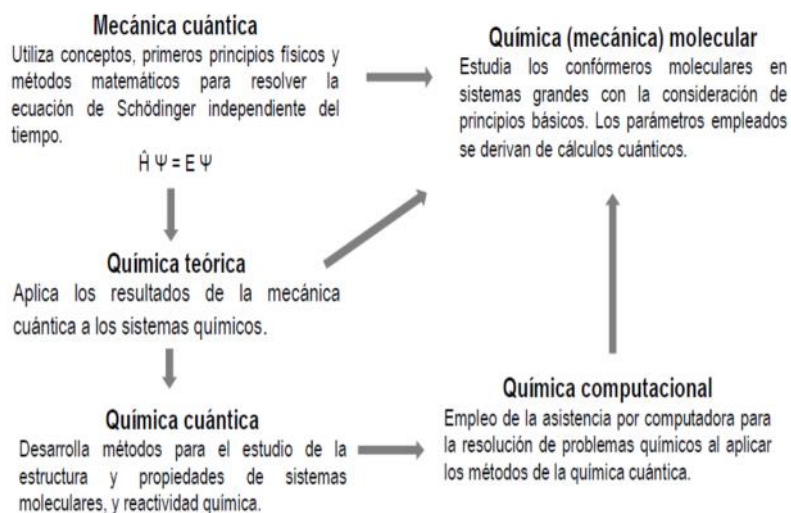


Figura 1.2: Relación entre la química computacional, la teórica, la mecánica cuántica y la química molecular.

Tabla 1.1: Valores de las funciones de estado termodinámicas, reportadas en los trabajos experimentales de *Birgitta Carell y Ake Olin*^[6] para la formación de los complejos $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ y $\text{Be}(\text{OH})_2$, producto de la hidrólisis del ion Be^{2+} a pH cercano al neutro.

Reacción	ΔG (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (u.e)	- log β
$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-	-	-	10,87(4)
$2\text{Be}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}_2\text{OH}]^{3+} + \text{H}^+$	4,38(7)	4,4(1)	0,2(6)	3,22(3)
$3\text{Be}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+} + 3\text{H}^+$	11,82(4)	15,18(3)	11,3(3)	8,664(7)
Método	Emf(H)	calorimetría	calculo	Emf(H)

En el presente proyecto de investigación, fue utilizada la química computacional para el modelado de las especies $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ y $[\text{Be}(\text{OH})_2]$, así como el medio de reacción, para la determinación de las funciones de estado termodinámicas ΔS , ΔH , y ΔG ^[7] también reportadas y obtenidas a nivel experimental, producto de la hidrólisis del berilio (+2) en medio iónico de perclorato de sodio ($\text{NaClO}_{4(ac)}$) 3M ($M=\text{mol.dm}^{-3}$) a 25 °C, por *Birgitta Carell y Ake Olin*^[8,9]. Estos autores utilizaron las técnicas potenciométricas y calorimetría para determinar la presencia de las especies $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ y bajas concentraciones de $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$ en equilibrio con $\text{Be}(\text{OH})_2$ para posteriormente obtener los valores termoquímicos de las funciones de estado de la formación de los complejos $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ y $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$ mediante el mecanismo propuesto por *Kakihana y Sillén*^[10], donde se efectuaron valoraciones de entalpías de reacción, reportándose a partir de estas, valores de ΔH , ΔG , ΔS , como se resume en la tabla 1.1; en el caso de la especie $\text{Be}(\text{OH})_2$, debido a su baja concentración, no fueron reportados valores experimentales de las funciones termodinámicas obtenidas mediante las técnicas calorimétricas, los cuales fueron comparados con valores obtenidos en este trabajo por métodos computacionales incluyendo esta última especie $\text{Be}(\text{OH})_2$.

Distintos autores han realizado investigación sobre la hidrólisis del Be^{2+} para la formación de los complejos $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ y $[\text{Be}(\text{OH})_2]$ a nivel experimental, utilizando los métodos potenciométricos y corroborando, con otras técnicas, la presencia de sus especies en solución. En el estudio de mecanismos de hidratación, cinética, termodinámica, e intercambio de ligandos, el complejo $\text{Be}(\text{OH})_2$ ha sido reportado en bajas concentraciones, en condiciones de pH controlado ($\text{pH} \geq 5,8$), cercano a la precipitación limitando con esto su caracterización, como lo muestra el trabajo del *F. Brito*, la *M. L. Araujo*^[11], sobre la formación de los complejos de Be^{2+} anteriormente mencionados a fin de calcular la constante de formación β_{pqr} , definida por la ecuación 4.

(4)

$$\beta_{pqr} = e^{-\Delta G_{pq}/RT}$$

variando la relación metal ligando (R) en los complejos hidratados. Obtuvieron la formación de cantidades significativas de los complejos BeHL^{2+} , $\text{Be}_3(\text{OH})_3\text{HL}^{3+}$ y bajas concentraciones del complejo $\text{Be}(\text{OH})_2\text{L}^-$, (aminoácidos, *HL*). Los resultados arrojados fueron corroborados mediante ^1H -RMN, demostrando la baja presencia de esta especie en solución.

Las especies $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$ y $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, por otra parte, han sido obtenidas en cantidades significativas a nivel experimental, aislándolas para su mejor caracterización y obtención de parámetros como la geometría, ángulos de enlace, distancias de enlace y coordinación en estos complejos, mediante técnicas de Difracción de rayos X. Este trabajo fue realizado por *Franco Cecconi y Stefano Midollini*^[12] utilizando métodos potenciométricos y las técnicas espectroscópicas ^1H -RMN, y difracción de rayos X sobre la estructura $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Picrato})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (véase la figura 1.3), reportando distancias de enlace, formación de puentes $\mu\text{-OH}$ y procesos de coordinación con las moléculas de agua en solución.

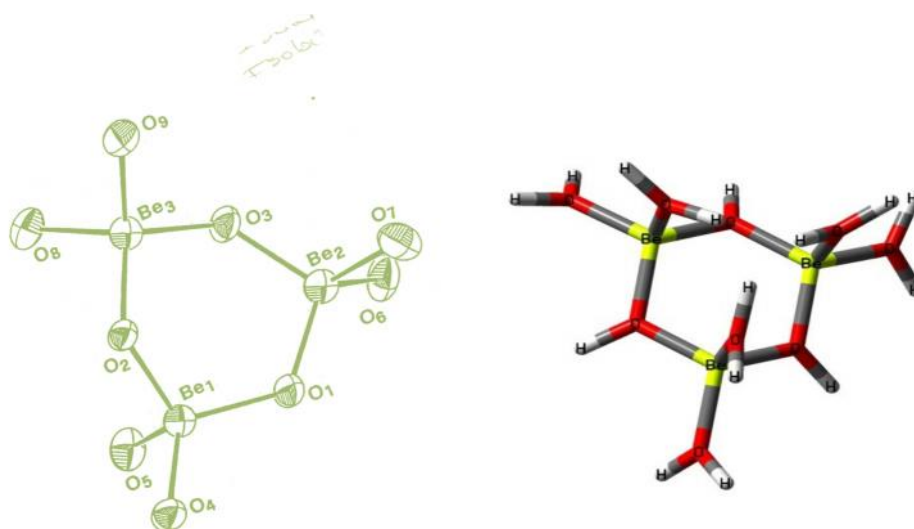


Figura 1.3: Vista en perspectiva de la especie trimérico $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Imagen modelada, a partir de los datos obtenidos del trabajo de Franco Cecconi et al. Acerca del aislamiento de la especie $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Se empleó la interface gráfica Gaussview 5.0 y optimizó a través de DFT con el software Gaussian 09.

Como se ha descrito, el estudio de estos complejos a nivel experimental es muy limitado en la mayoría de los aspectos, en lo económico, preparación, obtención, rendimientos y caracterización, además por lo laborioso y rigurosas condiciones de trabajo para con el berilio, ya que salvo los elementos radiactivos, es el elemento más tóxico en la tabla periódica ^[13].

Los efectos sobre la salud humana asociados al berilio se deben a la inhalación de partículas de polvo que contengan este metal. Originalmente la contaminación con berilio se llamó beriliosis ^[14] y fue observada por primera vez durante los años treinta en plantas de extracción del metal, en las minas de berilio de Alemania y Rusia. Esta enfermedad se presenta en dos formas, una aguda y otra crónica. Las dos formas de la enfermedad por berilio se relacionan más directamente con la capacidad del mismo para formar enlaces covalentes con los átomos de oxígeno de las proteínas, por lo tanto, interfiere con el normal funcionamiento de enzimas en el organismo. En el caso de compuestos de berilio, éstos son muy tóxicos para las células de los mamíferos, ya que pueden interferir con las funciones inmunológicas después de la inhalación y causar

cáncer ^[15,16]. Ellos nos lleva a decir que si bien, los sistemas biológicos no tienen la capacidad para desarrollar protección contra este elemento, porque no existe un antídoto universalmente aceptado para los envenenamientos por este metal. La alternativa más prometedora es la “*terapia de quelación*” método ampliamente usado para combatir la toxicidad del berilio, esto implica la rápida reacción de un agente quelante (L) con el berilio ^[17] o metal tóxico (M), enlazado a un sitio biológico, ejemplo de este tipo, la combinación de un Metal (M) + EDTA (L), generando un Quelato (ML), ver figura# 1.4

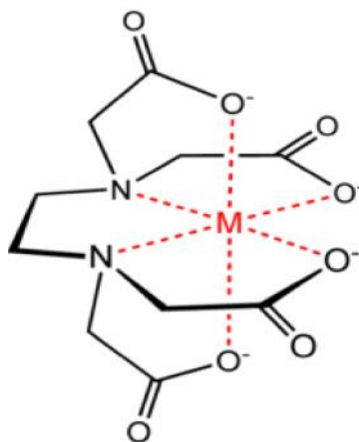


Figura 1.4: Estructura de un quelato, metal que es acomplejado con EDTA.

El complejo binario (ML) resultante, que implica al ión metálico (M) y al agente (L), debe ser soluble en agua para poder ser excretado. Los problemas encontrados se deben a la naturaleza tóxica de los antídotos y los agentes quelantes involucrados, lo que ha llevado a los investigadores de todas las áreas de la química al estudio de un buen agente quelante para ión berilio en solución acuosa ^[18]. Por esto es preciso conocer tanto las propiedades del ión metálico como las del agente quelante. En primer lugar, es necesario determinar la constante de estabilidad K del equilibrio en solución acuosa, su **termodinámica** y su cinética. El conocimiento de todos estos factores es necesario, ya que en procesos biológicos, el ión metálico puede competir, dependiendo la influencia

del pH, con otros iones metálicos por los sitios de coordinación del agente quelante^[19]. A su vez, el agente quelante compite con el OH^- (hidrólisis del ión metálico) y con la enzima por el ión metálico, esto se debió a su fuerte carácter polarizante y gran tendencia a formar enlaces covalentes con los átomos de oxígeno^[20]. El berilio (II) es generalmente clasificado con fuerte oxo-filia, como se muestra en particular por su característica química de coordinación en solución acuosa^[21].

La alta oxo-filicidad^[22] puede contribuir a la extrema toxicidad de los compuestos de berilio, puesto que la mayoría de los biopolímeros y sus componentes ofrecen una gran variedad de grupos funcionales con oxígeno, las cuales pueden ser objeto de complejación por parte de éste. Debido a ello la amplia gama de aplicaciones del berilio, gracias a su alta rigidez, peso y tamaño atómico en la fabricación de aleaciones livianas con metales pesados, indispensables hoy en la industria nuclear, aeroespacial y electrónica^[23], se vean limitadas a nivel experimental por sus riesgos. Por tal razón el estudio teórico, específicamente en química computacional^[24] es de suma importancia para el campo de investigación y desarrollo i.e., hacer viable la caracterización de éste (versátil elemento) de sus compuestos mediante la exactitud de sus cálculos.

Entre las investigaciones sobre los complejos de berilio, realizadas en química computacional, incluyendo el nuestro, la comparación de métodos ab initio^[25] (primeros principios) con otros métodos, tanto teóricos como semi empíricos, para implementar y perfeccionar metodologías, lograron una mayor eficiencia en distintos niveles teóricos, sean estos: HF, MP2, B3LYP, MD, así con los conjuntos bases involucrados, principalmente 3-21G, 3-21+G (definidas para los átomos comprendidos entre H y Ar), 6-31G y 6-31+G* (definidas para los átomos comprendidos entre H y Zn)^[26]. La versatilidad permitió que, a través de los resultados del trabajo de Brito, Martínez^[27] et.al., donde se utilizaron métodos semi empíricos como CATIVIC y PM3, además de métodos teóricos ab initio, MP2 y DFT, acompañado de los conjuntos base 6-311G y 6-31(d,p), arrojaran tanto el método CATIVIC como DFT, resultados muy cercanos a los reportados experimentalmente, a saber energías, energías de hidratación, topologías de enlaces Be-O y O-H, distancias y ángulos de enlace, y representación de los

orbitales LUMO y HOMO, lo cual llevó a la representación de las estructuras de los iones $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ($n = 1, 2, 3, 4$), $[\text{Be}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1, 2, 3$) y la especie $\text{Be}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 2$).

En este trabajo en particular se realizó el modelado de las estructuras de los iones complejos de berilio de nuestro estudio de manera más sistemática. Citamos el trabajo de Martínez ^[28], donde se emplearon métodos ab initio, con nivel RHF (*Hartree Fock Restrungido, por sus siglas en inglés*) y conjunto base 6-31G (d). Arrojó valores de ángulos, distancias de enlace (ver tabla 9.8 y 9.7 respectivamente), energías, con lo cual se hizo la representación de estructuras para los iones $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Be}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Ello sirvió para precisar y corroborar las estructuras de las especies modeladas, con los valores teóricos. Se lograron buenas aproximaciones, incluso para las especies sin evidencia estructural por vía experimental previa, como en el caso del ión complejo $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, con el cual se pudo establecer una comparación cuantitativa entre los valores calculados en este trabajo con los valores obtenidos por medidas experimentales de los trabajos realizados por *Franco Ceccino et al.*, y el trabajo de *R. Martínez*^[29,30].

En la búsqueda de la mejor caracterización del sistema, se modeló el medio de reacción a través de su constante dieléctrica (ϵ), que incluyó solvente y especies electrolíticas involucradas su influencia sobre dichas estructuras en el cálculo final. Para esto se utilizó el modelo para sistemas en disolución, referido como **campo de reacción auto-consistente**^[31] (SCRF, *Self-Consistent Reaction Field*, por sus siglas en inglés), método con el cual se modeló el solvente como un continuo uniforme de constante dieléctrica (ϵ), sin estructura que se polariza por efecto del soluto provocando una respuesta electrostática afectando al mismo.

El método específico utilizado en nuestro trabajo fue el **modelo continuum polarizable** (PCM, *Polarized Continuum Model* por sus siglas en inglés)^[32], que localiza al soluto en una cavidad molecular en términos de esferas entrelazadas alrededor de cada átomo de soluto, lo que permite modelar o incluir el efecto de la solvatación usando el método

de la forma C-PCM^[33] (que consiste en un continuo como imagen, comportandose como dieléctrico polarizable y conductor). Este último (C-PCM) fue utilizado durante el estudio cinético de intercambio de agua con distintos ligandos, en los complejos de berilio divalente, trabajo realizado por *Markus Walther*^[34] et al., los cuales, además de modelar al solvente, calcularon los procesos exotérmicos o endotérmicos, producto de rompimientos o formación de enlaces por entrada y salida de moléculas de agua en la primera o segunda esfera de coordinación. Estos resultados u observaciones permitieron dar explicación a los cambios que ocurren en los complejos más polares, los cuales experimentaron cambios significativos en su estructura electrónica, mientras que los menos polares, cambian relativamente poco, sólo observándose el acortamiento de la distancia del enlace Be-O.

Durante el cálculo de los parámetros termodinámicos, las especies de berilio (Be^{2+}) por estar en un medio modelado de reacción acuoso, arrojaron resultados que se aproximan a los valores obtenidos por *Dmitri A. Rozmanov*^[35] et al. En su trabajo sobre complejos hidroxido de berilio acuoso, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Be}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{Be}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y la influencia de un volumen de solvente modelado, específicamente de 30 a 50 moléculas de agua, sobre la estructura optimizada, similar a las observaciones del trabajo realizado por *Cory Pye*^[36], sobre los complejos de berilio (II), con diferencia que este último incorporó entre 4 a 8 moléculas de agua en la segunda esfera con diferentes niveles de cálculo, (**HF**, **MP2**, y **B3LYP**,) observándose en este caso, distintas convergencias en la correlación consistente con los conjuntos bases utilizados al aumentar el número de moléculas de agua que rodean la estructura del complejo $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$.

Bock y Glusker^[37], como los primeros en optimizar con niveles correlacionados, examinaron la distribución alternativa de las moléculas de agua en la primera y segunda esferas de coordinación, denotadas como $[m + n]$, donde m, n son los números de moléculas en dicha esferas de hidratación respectivamente. Observaron diferencias

pequeñas en la distancia Be-O con las bases 3-21G* y 6-31G* con la adición del efecto polarización provocado por conjunto base e inclusión del funcional de correlación electrónica, como también concluyó *Dimitri y Cory Pye*^[38]. Estas observaciones y resultados, contribuyeron a la preparación y corrección de la metodología para la mejor convergencia con el conjunto base y funcionales a utilizar, así como la obtención del mejor modelado del sistema acuoso que diera el efecto de hidratación sobre las estructuras optimizadas de los complejos de berilio (2+).

Adicional a lo anterior también se consideró los electrolitos involucradas a través de su constante dieléctrica (ϵ) como parte del medio de reacción modelado. En este trabajo, el ambiente iónico de la solución electrolítica experimental como fue la sal perclorato de sodio ($\text{NaClO}_{4(\text{ac})}$), se representó a través del valor de su constante dieléctrica. Por lo que fue necesario determinar la constante ϵ , a nivel experimental ya que este último no se encontró reportado en la literatura. Para ello se empleó medidas electroquímica **rampa de tensión o potencial de barrido**^[39] la cual consiste en un potencial que aumenta linealmente con el tiempo a partir de un cierto valor inicial a una velocidad de barrido v (en Vs^{-1}):

$$E = v t \quad (5)$$

representado de forma aproximada como un circuito eléctrico del tipo RC, como se muestra en la figura 1.5.

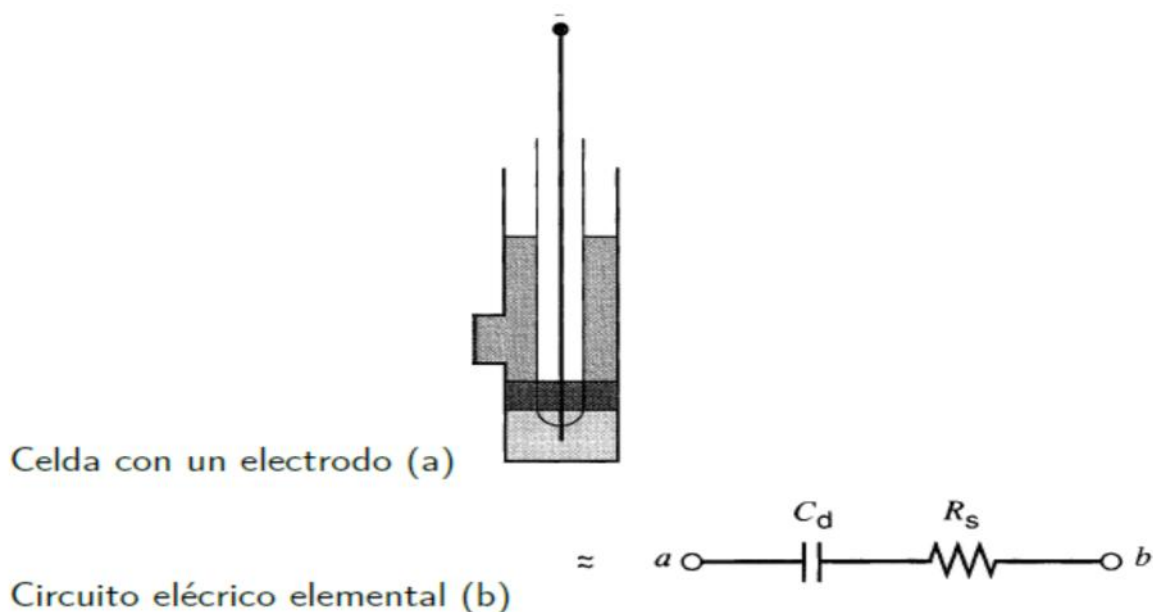


Figura 1.5: Representación de una celda electrolítica (a) en términos de un circuito eléctrico (b) lineal elemental.

Con una resistencia R_s , que representa la resistencia de la solución y un condensador C_d representado por la doble capa presente en la interface del electrodo. En nuestro caso platino y el medio. Se permite además variar la velocidad de barrido para el estudio de cinética de reacciones o bien, detectar la aparición de especies intermedias en procesos redox, así como la capacitancia del medio, similar a resolver el problema para un circuito RC, aplicando la ecuación 6.

6)

$$E = E_R + E_C = i \cdot R_s + \frac{q}{C_d}$$

Para obtener la capacitancia del medio, específicamente de la solución de perclorato de sodio, $\text{NaClO}_{4(\text{ac})}$, 4,3048(1) molar y determinar así la constante dieléctrica (ϵ) de la solución con un aproximado experimental de $\epsilon = 74,9 \pm 0,5$ a través de la Ecuación 7.

(7)

$$\kappa = \frac{C_d}{\epsilon A}$$

En vista de que a nivel experimental existen pocos valores de constantes dieléctricas reportados para disolución acuosa de electrolitos, fue necesario estimar el valor de la constante para el caso $\text{NaClO}_{4(\text{ac})}$ como se mencionó anteriormente. Para ser utilizado dicho valor parámetro solicitado por el método CPCM para la realización del cálculo computacional. Por otra parte, entre los parámetros para el cálculo, además de la constante dieléctrica (ϵ) hay que suministrar al programa, el valor de la constante dieléctrica estática (ϵ_{epsinf}) tensor β de las propiedades ópticas, para lo que utilizaremos el trabajo de Fernando Jiménez y Helber Barbosa^[40], quienes desarrollaron un método matemático para el cálculo de este parámetro. Este método está basado en la teoría de Maxwell para sistemas multi-componentes de sistemas líquidos homogéneo. El modelo toma en cuenta el efecto dieléctrico, medido tanto como un capacitador, como por la refracción de la luz, se debe a la constante dieléctrica.

Este método se ha verificado para un número de soluciones incluso sustancias no polares, permitiendo el cálculo con las ecuaciones 6 y 7 el valor de $\epsilon_{\text{epsinf}} = 2,20$ parámetro necesario suministrar para el modelado del medio. La constante dieléctrica es de mucha importancia en la termodinámica de soluciones electrolíticas. Todas las propiedades termodinámicas de estas soluciones surgen de varias interacciones intermoleculares, especialmente estas que involucran partículas cargadas. La descripción cuantitativa de las propiedades electrostáticas del medio es necesaria para el modelado de la interacción de cargas que contribuyen a todas las propiedades.

Por último, se utilizará el *método del continuo polarizable*^[41] (PCM) para modelar el efecto de la solvatación, al considerar la distribución de carga del soluto, representado por un número discreto de puntos cargados, colocados en el centro de la superficie de una cavidad de área apropiada, que consta de ámbitos de enclavamiento. Existen dos

tipos de modelo: dieléctrico PCM (D-PCM), que consiste en un continuo como dieléctrico polarizable conductor y el PCM (C-PCM), el utilizado en este trabajo que consiste en un continuo como imagen, conductor similar al modelo COSMO^[42]. Este último (C-PCM), en trabajos recientes realizados por *Markus Walther, Ana Budimir y Ralph Puchita*^[43]; es el modelo de solventes en el estudio cinético del intercambio de agua con distintos ligandos en los complejos de berilio divalente. Los cálculos realizados, usando este modelo, mostraron pequeñas diferencias de energías entre la primera y segunda esfera de coordinación de estos complejos. La donación de pares de electrones, descritas por estos investigadores, se tradujo, en la optimización de las estructuras de berilio con relativamente alta energía, que de acuerdo a las salidas de cada proceso, las geometrías poca cercanas a las especies de equilibrio presentaron limitados valores de energía de optimización al punto de no encontrar valores óptimos que se encuentran entre 10^{-6} a 10^{-8} que son los parámetros de convergencias necesarios para la mejor recreación de los sistemas en el medio ; en el caso del trímico debido a esto se utilizó un comando de nombre **Loose**^[44] que cumple la función durante la optimización de establecer los criterios de convergencia de optimización a un tamaño de paso máximo de 0,01 UA y una fuerza RMS de 0,0017 UA. Estos valores son consistentes con la (Grid = SG1) Int^[45] palabra clave, y puede ser apropiado para optimizaciones iniciales de moléculas grandes usando métodos DFT que están destinados a ser seguido por una optimización de plena convergencia utilizando la predeterminada de la cuadrícula. No se recomienda para su uso por sí mismo, por disminuir o suavizar la convergencia de las estructuras. Por ultimo con la implementación de la técnica del cálculo de frecuencia, del software Gaussian 09, en las estructuras de los complejos optimizadas como fase preparatoria, se halló la termoquímica de las especies trabajadas representadas por los ΔH , ΔG , ΔS para posteriormente ser comparados con los valores de la tabla 1.1.

Capítulo 2

Berilio

Se ofrece una breve descripción sobre aspectos teóricos del elemento químico en estudio (Be) en este trabajo de investigación y puede ser profundizada en la bibliografía recomendada. Al comparar la química de los elementos vecinos en la tabla periódica como es el caso de boro, sodio, magnesio y aluminio, con el berilio, su química se encuentra poco explorada, incluso en el periodo de 1950 al 2000 debido al muy limitado uso de este elemento y sus compuestos. En el presente trabajo de grado nos dispondremos a encaminar una posible vía para su entendimiento.

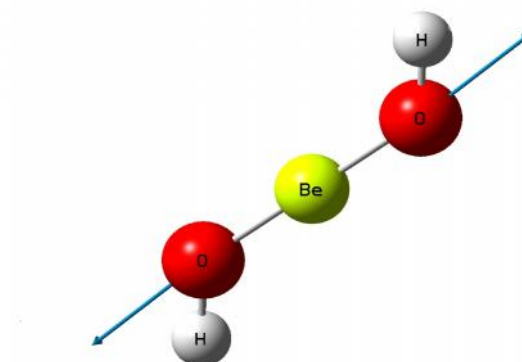
2.1 Propiedades generales

Es un elemento químico de símbolo Be, que pertenece al grupo de los alcalinotérreos y al segundo período de la tabla periódica. Posee **número atómico** igual a 4, ($Z=4$), estructura electrónica en estado gaseoso $[\text{He}]2s^2$, con dos (2) electrones en los niveles $1s^2$ y $2s^2$, este tipo de **estructura electrónica** le proporciona al elemento una variedad de configuraciones, donde sus orbitales atómicos al combinarse con uno o más orbitales cercanos en la escala de energía del átomo, arrojan los llamados orbitales híbridos del tipo: sp , sp^2 , sp^3 , permitiendo la capacidad de enlace o valencia, fuerza y polaridad de éste.^[46]

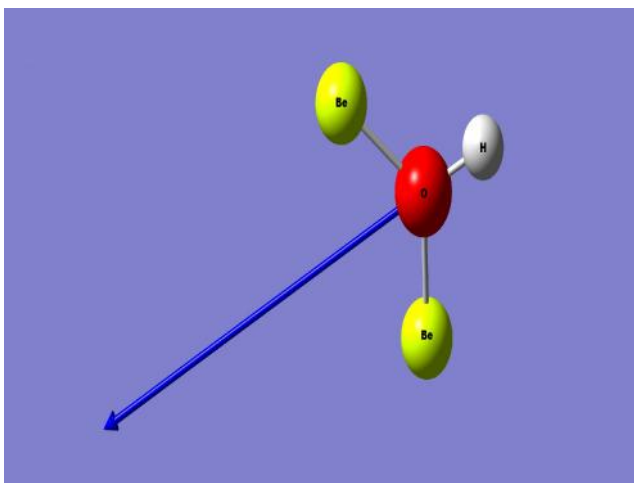
Al lograrse la formación del orbital híbrido se establece una nueva configuración del átomo de berilio que le permite enlazarse, darle tamaño o forma a la molécula. Esto último es conocido como **geometría molecular**. El berilio presenta distintas geometrías: *lineal*, *plano triangular* y *tetraédrica*. Esta última geometría presente en algunos compuestos de berilio, ya que ambos poseen la configuración de orbitales $2p$ próximos en energía respecto a los orbitales $2s$, dando lugar a la hibridación del tipo sp^3 y generando la geometría tetraédrica parecida a la geometría de los compuestos de carbono.^[47]

La forma o geometría de las moléculas y la polaridad de sus enlaces determinan juntas la distribución de carga, generando centros de densidades de cargas negativas y positivas en éstas, que no coinciden. Es cuando decimos que son **Polares** dándole ciertas características a la molécula que explican propiedades de sólidos, líquidos y soluciones. Al poseer centros de carga de igual magnitud pero de signo contrario separados cierta distancia, se produce un dipolo, donde su tamaño se mide por su **momento dipolar (μ)**.^[48] En el caso de nuestras especies, la dirección del μ , lo muestra la dirección del vector dipolo en la figura 2.1.

a) $\mu=0$



b) $\mu \neq 0$



c) $\mu \neq 0$

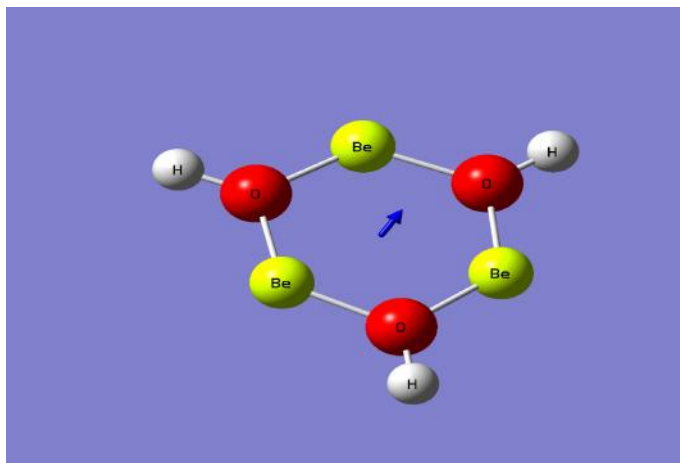


Figura 2.1: Vector de momento dipolar de los complejos de berilio (a) $\text{Be}(\text{OH})_2$, (b) $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, y (c) $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$. Las últimas dos son moléculas polares. El caso de la molécula de hidróxido de berilio $\text{Be}(\text{OH})_2$ no presenta polaridad porque sus dipolos de enlace se cancelan mutuamente. Imágenes obtenidas, durante el cálculo de propiedades termodinámicas con el uso del programa Gaussian 09.

Algunas de las propiedades que presenta el berilio, se encuentran reflejadas en las tablas

Tabla 2.1: Potenciales estándar de reducción.

Semi-reacciones	E° (Volt)
$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Be}(s)$	-1,85
$[\text{Be}_2\text{O}_3]^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{Be}(s) + 6\text{OH}^-$	-2,62

Tabla 2.2: Propiedades Físicas

Valores	
Color	gris oscuro
Brillo	metálico
Volumen molar/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	4,88 (293 K)
Densidad (g/ml)	1,85
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	2770
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1277
Resistencia eléctrica / ($\mu\Omega\text{Cm}$)(20 $^{\circ}\text{C}$)	4
Conductividad eléctrica S/M	$31,35 \times 10^5$
Conductividad térmica / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	201
Calor de fusión / Kj mol^{-1}	9,8
Calor de vaporización / Kj mol^{-1}	308,8
Calor de atomización / Kj mol^{-1}	320
Presión de vapor Pa	4180
Dureza de mohs	5,5

Otra de sus características es poseer una estructura compacta hexagonal cúbica centrada en la cara, con dimensiones de celda en pm (pico metros): $a= 228,55$ y $c=358,32$ (bcc, por sus siglas en inglés, véase figura 2.2)

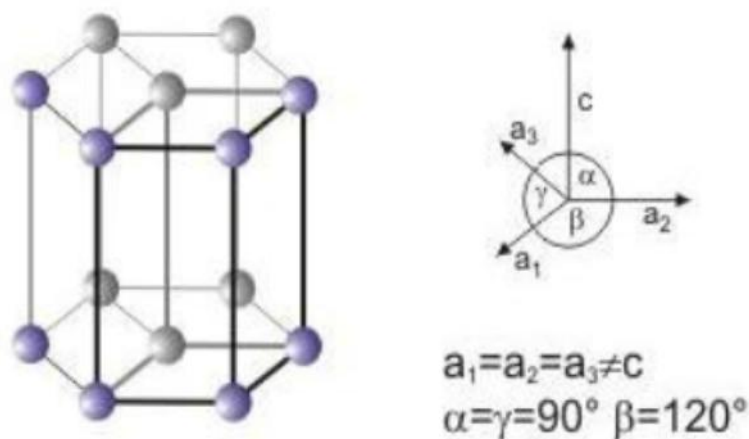


Figura 2.2: Imagen de la estructura cristalina del berilio, (Be) y algunos datos cristalográficos. Generalic, Eni. Berilio. Tabla periódica de los elementos [en línea datos e imagen buscados en internet]. 2013. [fecha de consulta: 5 Oct. 2013]. Disponible <http://www.periodni.com/es/be.html>

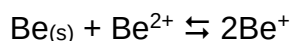
2.2 Numero de coordinación y enlaces del berilio

2.2.1 El número de coordinación: no puede exceder de cuatro, debido a que pertenece al segundo periodo de la tabla periódica y solo posee ocho (8) electrones (e^-) en su capa de valencia. Al no poseer orbitales de alta energía, opta por formar en algunas ocasiones enlaces llamados tetra-coordinados, aun cuando se conocen compuestos di y tri-coordinados ^[49]

2.2.2 Enlaces: Es producto de la promoción de uno de los electrones, de los dos existente en el nivel $2s^2$ del cual se produce un estado de valencia¹ dos (2), desde el nivel $2s$ al $2p$ de mayor energía relativa accesible, en casos inusuales se da la

¹ **Valencia:** Es la cantidad de enlaces que puede formar un elemento. Definición extraída del *Cotton and Wilkinson Advanced Inorganic Chemistry*, 1966.

posibilidad de obtener un número de oxidación² o valencia univalente en el berilio (Be^+), como lo muestra la reacción en cloruro fundido, sin ser aun aislado ^[50].



Este hecho se justifica porque aunque hay un aporte de energía para que se produzca dicha promoción, este aporte energético es compensado por la formación posterior de dos (2) enlaces en cuya formación se desprende mayor cantidad de energía. Esto aunado a los orbitales³ vacíos p_y y p_z puede dar una fuerte tendencia para formar varios enlaces (valencias), del tipo covalentes caso del estado de oxidación (2+) es el responsable de la especie iónica Be^{2+} y de la formación de compuestos del tipo BeX_2 , un ejemplo es el BeCl_2



En este tipo de compuestos y como lo muestra su estructura electrónica, existe los siguientes tipos de enlaces ^[51]:

- a) **Enlace covalente con carácter iónico:** El carácter iónico en los compuestos de berilio (Be), que se estudiaron es bajo, ya que incrementa a medida que se desciende en su grupo. Están en función de cómo se halle desplazada la nube electrónica del enlace hacia uno de los átomos, siendo calculada de dos formas, haciendo mención de la primera, que se obtiene por la fórmula de *Pauling*, a través de la electronegatividad utilizando los datos de momento dipolar (μ) y distancia de enlace. Esto da la posibilidad de un proceso de transferencia de

² **Número de Oxidación:** Se define como la cantidad de electrones que puede ganar o perder un átomo cuando forma parte de un enlace. Definición extraída del *Cotton and Wilkinson Advanced Inorganic Chemistry*, 1966

³En el modelo atómico surgido tras la aplicación de la Mecánica Cuántica al átomo de Bohr, se denomina **orbital**, a cada uno de los estados estacionarios de la función de onda de un electrón en un átomo. No representan la posición concreta de un electrón en el espacio, representan una región del espacio en torno al núcleo atómico en la que la probabilidad de encontrar al electrón es elevada o máxima^[52]

carga, específicamente, en especies del tipo berilio $\text{Be}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$, con valores de $n=1,2$, donde la transferencia de carga es recibida por el grupo OH del átomo de berilio de la fracción $\text{Be}(\text{OH})_2$, por la diferencia de electronegatividad entre los átomos de Be y OH^- , como lo muestran las observaciones de *F. Brito* y la *M. L. Araujo* ^[53]

- b) **Enlace covalente:** El bajo carácter iónico del berilio induce la formación de enlaces covalentes⁴ en sus compuestos. La fuerza de este enlace, determinada por la energía necesaria para romper esa unión, está relacionada con el cambio de entalpía (ΔH) en las reacciones en las que esos enlaces se rompen. Tipo de enlace covalente, con presencia de carácter iónico presente en las moléculas $\text{Be}(\text{OH})_2$, $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, y $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$.
- c) **Enlace tri-centrado:** Es el resultado del solapamiento de tres orbitales para formar un orbital molecular que pueda contener como máximo dos electrones, ejemplo el $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{aq})]^{3+}$.

2.3 Características de los compuestos de berilio ^[54]

Los compuestos de berilio se encuentran en una gran variedad. Para el caso del Be^{2+} , la valencia más utilizada en sus compuestos, podemos encontrarlo unido al oxígeno como hidroxos, oxos y los complejos peroxos, carboxilatos, oxo-carboxilatos, fenolatos, etc. Debido a su toxicidad se ha limitado su uso, que es amplio por tener ciertas características inherentes a su comportamiento como:

- I. Ser el catión más polarizante de su familia. Los compuestos de berilio presentan propiedades y estructuras asociadas con las sustancias que forman redes tridimensionales, continuas con enlaces covalentes.

⁴ Es un enlace químico que se forma compartiendo electrones. ^[55]

- II. Todos los compuestos de berilio divalente tienen características asociadas con sistemas enlazados de manera covalente. En consecuencia, no sólo los compuestos órgano-metálicos de berilio son covalentes, sino también otros compuestos binarios con aniones fácilmente polarizables por Be^{2+} .
- III. Los compuestos del berilio son frecuentemente blancos (o incoloros en solución) y similares en sus propiedades químicas a los compuestos correspondientes al aluminio. Esta similitud hace difícil separar el berilio del aluminio, que casi siempre está presente en los minerales de berilio

2.3.1 Compuestos de berilio ^[56].

- I. **Haluros, óxidos, sales y compuestos binarios:** ejemplos de estos compuestos tenemos los haluros BeF_2 , BeCl_2 y BeBr_2 , las sales oxo ácidas como $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]$ y los hidruros de berilio BeH_2 .
- II. **Compuestos organoberilio u organometálicos:** En química preparativa son los llamados reactivos de Grignard, que consisten en una mezcla formada cuando el magnesio reacciona con haluros orgánicos en solución etérea:
$$\text{RX} + \text{Mg} \rightleftharpoons \text{RMgX}$$
- III. **Los Complejos⁵:** En su mayoría los compuestos son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión y alta reactividad. Existen otros que reaccionan de manera espontánea e inflamable con el aire y los que se hidrolizan violentamente en agua

⁵ En la práctica moderna, el término complejo describe cualquier especie que implique la coordinación de ligandos a un metal. El metal central puede ser un átomo o ion y los ligandos o agentes acomplejantes son moléculas o iones que rodean al metal en un ion complejo. Disponible en CEDE-www.cede.es/ntemas2012/t54f q.pdf).

2.3.2 Complejos de berilio del tipo acuo^[57]

En solución acuosa a ciertas condiciones de $1 \leq \text{pH} \leq 5$, el Be^{2+} , se hidroliza en gran extensión y en forma estable. Esto por la alta afinidad del agua por éste, dando lugar al di catión $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ en medio acuoso, especies químicas que aun cuando no se conoce con exactitud la naturaleza de la misma, se encuentran en equilibrio entre sí. Este tipo de moléculas son llamados hidroxos de berilio. Si el ion acompañante es cloruro o sulfato, éste al disociarse en agua forma una serie de especies con fórmulas: $[\text{Be}(\text{aq})]^{2+}$, $[\text{Be}_2(\text{OH})(\text{aq})]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_2(\text{aq})]^{4+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{aq})]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_4(\text{aq})]^{2+}$, $[\text{Be}_6(\text{OH})_8(\text{aq})]^{4+}$, y $[\text{Be}_6(\text{OH})_9(\text{aq})]^{3+}$. Figura 2.3

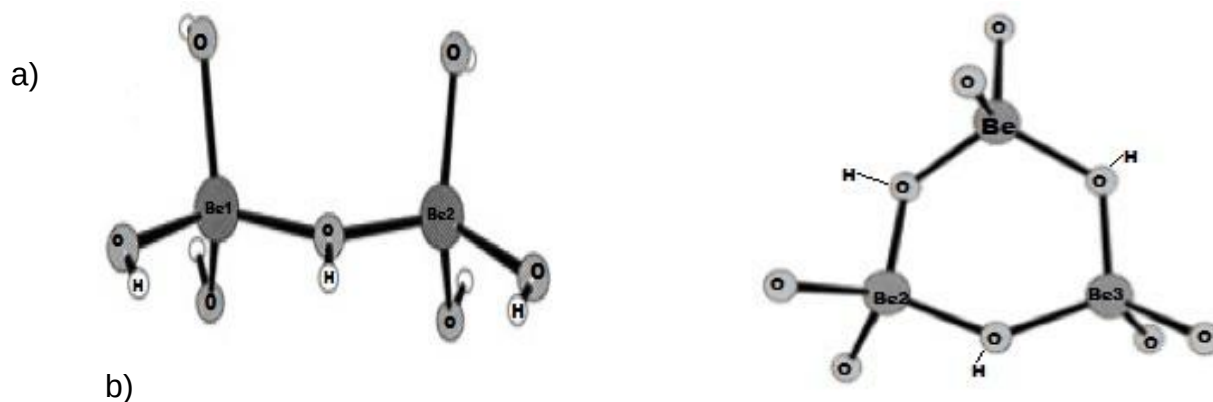


Figura 2.3: Estructuras de algunos de los complejos de berilio: a) estructura del trianión $[\text{Be}_2(\text{OH})_7]^{3-}$, b) estructura del tricatión cíclico $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en la sal de picrato. Estructuras tomadas del trabajo de *Hubert Schmidbaur*. [*Hubert Schmidbaur*. 2001. *Recent contributions to the aqueous coordination chemistry of beryllium*. Reviews. p. 225-228. Garching, Alemania.

Otros de los complejos que se pueden citar son los iones $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, que en su proceso de disociación establecen equilibrios con los complejos $[\text{Be}(\text{aq})]^{2+}$,

$[\text{Be}_2(\text{OH})(\text{aq})]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{aq})]^{3+}$ y $[\text{Be}(\text{OH})_2(\text{aq})]$. Entre este tipo de compuestos se encuentran las especies $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, caracterizadas a nivel experimental por *Birgitta Carell y Ake Olin* [58] tabla1.1

2.4 Química del berilio II

Por las especiales características de estructura electrónica, el berilio muestra un comportamiento químico muy diferente al de los restantes elementos de su grupo. En particular, la hidrólisis del Be^{2+} es muy limitado [59,60] debido a la dificultad presentada por la fuerte tendencia del ion Be^{2+} a hidrolizarse [61], por su pequeño radio induciendo a la tetra-coordinación, dándose desde $\text{pH} \approx 3$, en tanto que para los otros, comienza a $\text{pH} \geq 8$, por la alta competitividad del anión OH^- con respecto a otros ligandos. De tal manera que las especies resultantes de sus reacciones de hidrólisis siempre deberán ser consideradas en la determinación de la estequiometria y las constantes de formación de tales complejos de Be (II). Figura 2.4.

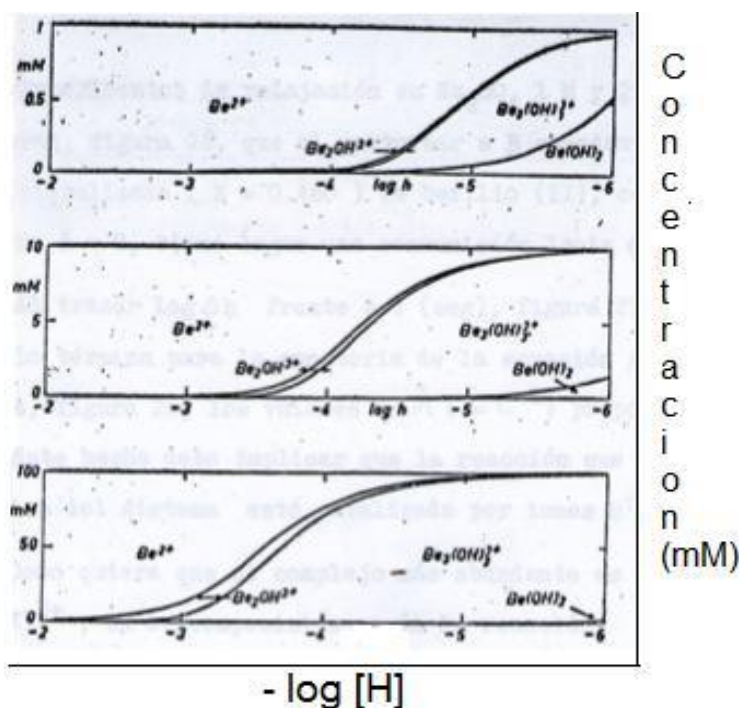


Figura 2.4: Diagrama de distribución de complejos de berilio (II) en función del pH. [62]

los complejos de Be^{2+} , como $[\text{Be}(\text{OH})_2]$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, y $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, han mostrado estructuras, la cual dos tetraedros comparte un grupo OH en el caso de $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ esta presenta un anillo de seis miembros con posibles tetraedros, compartiendo grupos hidroxilos. Lo muestran la figura 2.1.

2.4.1. Los complejos de berilio y los métodos teóricos computacionales

El desarrollo de métodos teóricos mecano-cuánticos *ab initio* ha permitido, un gran avance en la caracterización de muchas especies, en nuestro caso, los complejos de berilio específicamente del ion Be^{2+} . Se obtuvo la estructura, reactividad en agua y modelado del medio iónico con la sal de $\text{NaClO}_{4(\text{ac})}$ 4,3048(1) M. Adicional a esto, la reproducción correcta de la función radial de distribución de este catión al ser comparada con mediciones publicadas de difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear (^1H -RMN)^[63].

El papel del disolvente en la reactividad de este ion permite elucidar las diferencias entre la flexibilidad conformacional y el agua en la unión a $\text{Be}(\text{II})$ ^[64]. Normalmente, el medio dona protones al berilio (Be^{2+}) en valores de $\text{pH} \approx 3,6$. La alta reactividad de la especie Be^{2+} permite la formación de compuestos, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+$ que en equilibrio, conducen a la formación de grupos hidróxo berilio como $[\text{Be}_2(\text{OH})_3]^+$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Be}_5(\text{OH})_6]^{4+}$ y $[\text{Be}_6(\text{OH})_8]^{2+}$.

Entre los métodos computacionales más utilizados se encuentra la DFT (teoría del funcional de la densidad) uno de los de mayor envergadura, toman en cuenta la correlación electrónica que permite obtener sistemas con una estructura electrónica representativa de la verdadera que luego de ser optimizadas, proporciona geometrías muy probables, como es el caso de las especies en estudio a los cuales se les

estimaron propiedades termoquímicas, de manera más precisas, a diferencia de los métodos *ab Initio* o la *dinámica molecular (DM)*. Un ejemplo lo es el trabajo de Pavlov^[65] et. al. En el cálculo de optimización, realizado a iones de berilio hidratados, para evaluar las propiedades estructurales producto del intercambio de ligandos. En este mismo sentido, Mederos^[66] et al., utilizando DFT sobre especies encontraron experimentalmente en solución, a distintas especies como dependencia del pH, permitieron la determinación de la constante de protonación en los complejos de berilio (II), $\text{Be}_2(\text{OH})\text{HL}]^{2+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{HL})_3]$ y $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]$, con los ligandos ácido N-(2-acetoamido) iminodi-acetato, (ADA) y aquellos que contienen grupos fosfatos, como el ácido amino metilfosfórico (AMPA) o el (MPDA).

Capítulo 3

Química computacional

Se presenta una breve introducción sobre el método teórico para la determinación de la densidad electrónica, energías de un sistema electrónico en términos de la densidad de probabilidad electrónica ρ , como preparativo de los sistemas en estudio para el cálculo de las propiedades termodinámicas en moléculas pequeñas de berilio, por medio de la teoría de funcionales de la Densidad DFT teorías empleada para la obtención de los resultados de este proyecto.

3.1. La química computacional

Estudia, caracteriza y predice la estructura y estabilidad de los sistemas químicos, estudiando diferencias de energía entre diferentes estados para explicar propiedades espectroscópicas y físicas, además de mecanismos de reacción a nivel atómico. Los principales tipos de métodos usados en cálculos son: mecánica molecular y mecánica cuántica. A su vez los métodos de mecánica cuántica incluyen métodos semi-empíricos, métodos *ab initio* y teoría funcional de la densidad [67], como lo muestra el cuadro de la figura 3.1.

Método	Fundamento	Rango de aplicación	Ventajas	Desventajas	Ejemplos
Mecánica Molecular (MM)	Potenciales de interacción	1-10 ⁵ átomos	Gran rapidez. Muy eficientes en fases condensadas	Aplicabilidad delimitada por el potencial MM seleccionado	AMBER, REBO, ReaxFF
<i>Ab initio</i>	Ecuación de Schrödinger y Función de Onda	1-10 ² átomos (todo tipo de propiedades)	Exactitud y precisión controlable	Lentos. Los métodos más avanzados son muy complicados de usar	HF, MP2, CCSD, CCSD(T)
Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	Teorema de Kohn-Sham y Densidad Electrónica	1-10 ³ átomos. (todo tipo de propiedades)	En general, más rápidos que <i>ab initio</i> pero su aplicabilidad es más limitada	Exceso de métodos DFT disponibles. No hay pautas para mejorar sistemáticamente los resultados	B3LYP, BLYP, PW91, PBE
Semi-empíricos (SE)	Ecuación de Schrödinger y Función de Onda o Teorema de Kohn-Sham y Densidad Electrónica (como forma de ajuste)	1-10 ⁴ átomos. (muchas, pero no todas las propiedades moleculares)	Gran rapidez. Fáciles de usar. Bastante fiables en moléculas orgánicas	Errores no sistemáticos. Escasa fiabilidad en moléculas con metales y especies inestables	PM3, PM6, SCC-DFTB

Figura 3.1: Cuadro resume de las características, de los principales métodos teóricos de la Química Computacional (QC).

En la mayoría de las aplicaciones se supone la aproximación Born-Oppenheimer para la separación del movimiento electrónico y nuclear. De esta manera, los métodos de la QC se utilizan para explorar las superficies de energía potencial (repulsión internuclear + energía electrónica) en función de la geometría molecular. La química computacional tiene aplicaciones en diversas áreas como la química inorgánica, química orgánica, cristalografía, espectroscopia molecular, industria-farmacéutica, bioquímica, física y ciencia de los materiales.

El objetivo de la química computacional es la resolución de problemas de interés químico, como la determinación de estructuras moleculares, el cálculo de propiedades espectroscópicas, de energías relativas, de mecanismos de reacción y de constantes de velocidad. Esta disciplina no se ocupa, sin embargo, del desarrollo directo de nuevas metodologías y teorías, aunque existe una fuerte conexión entre la química teórica tradicional y la química computacional, pues el desarrollo de nuevos modelos teóricos permite el estudio de nuevos problemas utilizando el computador como herramienta de trabajo. La información estructural obtenida a través de cálculos, sobre posibles intermediarios y estados de transición, proporciona un gran apoyo para la interpretación de datos experimentales, ya que estos datos raramente pueden ser obtenidos desde la experiencia.

Los cálculos mecano-cuánticos nos ayudan a comprender y en última instancia, a predecir, la reactividad de un compuesto. El análisis conjunto de datos experimentales y teóricos disponibles sobre un sistema químico, permite comprender cuál es el efecto de los sustituyentes, así como la influencia de la estereoquímica sobre las barreras de activación. Además, el cálculo de diferencia en la velocidad de una reacción posible para determinados compuestos permite una planificación racional de los métodos de obtención del compuesto deseado.

Otro aspecto de suma importancia de la química computacional es su capacidad como herramienta predictiva. ***Gracias a los modernos programas de cálculo teórico y análisis gráfico que existen actualmente, se puede experimentar con sustancias que todavía no han sido sintetizadas, o cuya identificación o síntesis es muy***

difícil, como determinados productos e intermediarios de reacción. Por tanto, es la química computacional a través de cálculos mecano-cuánticos, la que abre nuevas perspectivas para el estudio de los sistemas químicos.

3.1.1. Mecánica cuántica

Para describir el estado de un sistema en mecánica cuántica, se postula la existencia de una función de las coordenadas de las partículas del sistema (χ) y del tiempo (t), $\Psi(\chi,t)$, llamada función de onda o función de estado. La función de onda Ψ contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema. Dentro de una aproximación no relativista, Ψ se obtiene de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo^[68]. Si la función de la energía potencial del sistema no depende del tiempo, el sistema puede estar en uno de sus estados estacionarios de energía constante. Dichos estados estacionarios se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo^[69]:

$$\mathbf{H}\psi = E\psi \quad (8)$$

En esta ecuación diferencial de valores propios, $\mathbf{H}$ es el operador hamiltoniano asociado a la energía del sistema de electrones y núcleos, Ψ es la función de onda que describe el estado del sistema y E es la energía total del sistema en dicho estado. El hamiltoniano del sistema contiene términos de movimiento y atracción-repulsión entre las diferentes partículas que lo componen. De este modo, se incluyen términos asociados a la energía cinética de núcleos y electrones, repulsión entre núcleos, atracción entre núcleos y electrones, y repulsión inter electrónica.

La ecuación de Schrödinger sólo puede resolverse exactamente para sistemas de una partícula, por lo que es necesario el uso de aproximaciones para sistemas mayores. Las principales aproximaciones se realizan en el operador hamiltoniano. La **aproximación Born-Oppenheimer** (aproximación adiabática) simplifica el problema separando los

movimientos nuclear y electrónico basándose en que la masa de los núcleos es miles de veces mayor que la de los electrones, con lo que aquellos se moverán mucho más lentamente. De esta forma, el movimiento electrónico se circunscribe en el campo creado por una geometría nuclear determinada, con lo que es posible plantear el hamiltoniano como suma de un término electrónico y otro nuclear, permitiendo resolver la ecuación electrónica de Schrödinger en primer lugar y después la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear. A pesar de esta útil aproximación, la ecuación de Schrödinger electrónica continúa siendo irresoluble de forma exacta para sistemas multi electrónicos a causa de los términos de repulsión inter-electrónica^[70].

3.1.2. Métodos de cálculo

Existen diversos métodos de cálculo, caracterizados por el nivel de aproximación matemática para la resolución de la ecuación de Schrödinger. Éstos deben evaluar las capacidades y limitaciones de los posibles modelos a emplear, ya que la aplicación inapropiada puede conducir a resultados sin sentido, mientras que el empleo correcto constituye una valiosa herramienta en el análisis, interpretación y predicción de resultados experimentales e incluso en la determinación de propiedades moleculares, de las que no se disponen datos empíricos. Una de las clasificaciones de métodos de cálculo más empleadas es la que distingue entre métodos semi empíricos, métodos ab initio y métodos basados en el funcional de la densidad (figura 3.1)^[71].

3.1.3. Métodos semi empíricos^[72]

Los métodos semi empíricos, como su nombre indica, hacen uso de parámetros obtenidos a partir de datos experimentales con el fin de simplificar el cálculo. Son métodos computacionalmente baratos, lo que posibilita su aplicación a sistemas moleculares muy grandes. Esta característica se debe a que realizan estimaciones de muchas de las integrales atómicas a través de datos espectroscópicos o propiedades

físicas como la energía de ionización, o bien, asignan un valor nulo a algunas de dichas integrales.

Estos métodos resultan apropiados para las siguientes tareas:

- I. Estudiar sistemas moleculares complejos en los que no es posible aplicar métodos puramente mecano-cuánticos.
- II. Obtener estructuras de partida, previas a una optimización ab initio o basada en el funcional de densidad.
- III. Caracterizar estados fundamentales de sistemas moleculares para los cuales el método semi empírico está bien parametrizado y calibrado.
- IV. Obtener información cualitativa sobre el sistema molecular (orbitales moleculares, cargas atómicas, modos normales de vibración, etc.).

Sin embargo, estos métodos quedan limitados por su propia naturaleza y por la precisión de los parámetros experimentales empleados. Los métodos semi empíricos más comunes se pueden clasificar en dos grandes grupos, teniendo en cuenta el tratamiento que hacen de las interacciones electrón-electrón.

- 1) Métodos semi empíricos de moléculas conjugadas planas (sólo tienen en cuenta los $e^- \pi$ de valencia).

Entre ellos se encuentran:

- a) Método del electrón libre: desprecia las repulsiones e^-e^- .
 - b) Método de Huckel: desprecia las integrales de resonancia entre átomos no enlazados y las integrales de solapamiento para átomos distintos.
 - c) Método de Parriser-Parr-Pople (PPP Method): tiene en cuenta la repulsión e^-e^- en el hamiltoniano electrónico e introduce la aproximación del solapamiento diferencial cero (ZDO, Zero Differential Overlapping)
- 2) Métodos semi empíricos generales (aplicables a todas las moléculas; tienen en cuenta todos los e^- de valencia).

Entre ellos encontramos.

- a) Método de Huckel extendido: evalúa todas las integrales de resonancia y calcula explícitamente todas las integrales de solapamiento.
- b) Métodos basados en la aproximación ZDO: entre ellos encontramos CNDO (desprecia completamente el solapamiento diferencial), INDO (desprecia parcialmente el solapamiento diferencial, un derivado es el método MINDO), NDDO (desprecia el solapamiento diferencial diatómico, derivados suyos son MNDO, AM1 y PM3).

3.1.4. Métodos *ab initio*^[73]

Los métodos *ab initio* realizan cálculos basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y no emplean otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales (velocidad de la luz, masa y carga de partículas fundamentales, constante de Planck). Estos métodos tratan de resolver la ecuación de Schrödinger a través de una serie de aproximaciones físico-matemáticas que tratan de estimar los términos de repulsión inter electrónica, responsables de que la ecuación no pueda resolverse analíticamente para sistemas de más de un electrón. Algunos de estos métodos son capaces de reproducir resultados experimentales y de proporcionar predicciones cuantitativas de propiedades moleculares. Este grado de fiabilidad conlleva el que estos métodos sean computacionalmente costosos. El primer método *ab initio* se basa en la teoría de Hartree-Fock (HF), en la que la función de onda para los electrones del sistema se aproxima a un producto anti simetrizado de funciones mono electrónicas, con lo que el movimiento de cada electrón es independiente del resto. El efecto de la repulsión inter electrónica que sufre cada uno de los electrones se le considera a través de un potencial promedio. La función de onda ψ se expresa en forma de determinante de Slater: producto anti simetrizado de funciones mono-electrónicas que, en el caso de átomos, son orbitales atómico y en el caso de moléculas, orbitales molecular.

El conjunto de funciones mono-electrónicas que proporcionan la mejor función de onda se puede obtener haciendo uso del principio variacional, según el cual, cualquier función definida correctamente para un sistema, proporciona un valor esperado de la energía mayor o igual que el valor exacto de la energía del estado fundamental. La aplicación de este principio da lugar a las ecuaciones de Hartree-Fock, en las que intervienen los orbitales atómicos, moleculares, sus energías y los operadores de Coulomb e intercambio. Debido a que las soluciones para estas ecuaciones dependen de las funciones que se desea obtener, la resolución de las mismas se lleva a cabo utilizando un método iterativo denominado método del campo auto-consistente (Self-Consistent Field, SCF), que da como resultado un conjunto de orbitales atómicos-moleculares y energías orbitales.

El método HF implica la resolución iterativa de un sistema de ecuaciones integro-diferenciales de gran dificultad, de modo que sólo es factible para átomos y moléculas diatómicas. Para sistemas mayores, es necesario introducir una nueva aproximación, denominada Roothaan-Hall, que consiste en expresar los orbitales moleculares como combinación lineal de un conjunto de funciones de base. Dichas funciones acostumbran a estar centradas en los núcleos atómicos y se suelen denominar, de forma general, orbitales atómicos, de ahí que esta aproximación del método HF tenga como acrónimo OM-CLOA (orbital molecular combinación lineal de orbitales atómicos). En este caso, la aplicación del principio variacional conduce a la obtención de un sistema de ecuaciones conocidas como ecuaciones de Roothaan- Hall (RH), en las que intervienen los coeficientes de la expansión OMCLOA, las energías orbitales, las integrales de Coulomb, intercambio y solapamiento. Al igual que en el caso de las ecuaciones Hartree-Fock, las ecuaciones RH se resuelven a través del método SCF, dando como resultado un conjunto de energías orbitales y de coeficientes de la combinación lineal^[74]. En el entorno atómico y molecular, los electrones se repelen y tienden a alejarse unos de otros. Por tanto, los movimientos de los electrones están correlacionados entre sí, de

modo que la probabilidad de encontrar dos electrones en el mismo punto del espacio ha de ser nula.

Dentro de la aproximación HF, cada electrón siente la influencia del resto de electrones como una distribución promedio. Si bien la función de onda del sistema tiene en cuenta la correlación entre electrones de espín paralelo para satisfacer el requisito de anti simetría del principio de exclusión de Pauli al anularse cuando dos electrones con el mismo espín tienen las mismas coordenadas espaciales, no ocurre lo mismo con los electrones de espín opuesto, para los cuales, la probabilidad de ocupar un mismo punto en el espacio no es nula. Se dice por ello, que el método HF no correlaciona los movimientos de dichos electrones. Se define la energía de correlación como la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía HF^[75]

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF} \quad (9)$$

Se han desarrollado distintos métodos ab initio para tener en consideración dicha energía. Estos métodos reciben el nombre de **métodos post-HF**, ya que parten del modelo HF y añaden correcciones sobre él.

En función de la estrategia empleada para resolver las ecuaciones, los métodos se clasifican como variacional o perturbacional y dependiendo de la función de onda tomada como punto de partida, se distingue entre métodos mono y multi configuracionales. El **método variacional post-HF** más popular es el llamado *Interacción de Configuraciones* (CI). Este tipo de método establece que la función de onda exacta no se puede expresar como un **único determinante de Slater**, con lo que construye otros determinantes, reemplazando uno o más orbitales ocupados del determinante HF por orbitales virtuales, lo que equivale a excitar un electrón a un orbital de mayor energía. De este modo, se obtienen configuraciones mono-excitadas, doblemente excitadas, triplemente excitadas, según se promuevan uno, dos, tres,... electrones desde orbitales ocupados hasta orbitales vacíos. La función de onda

electrónica ψ , se expresa entonces como una combinación lineal de las configuraciones ϕ del modo:

$$\psi = \sum_i b_i \phi_i \quad (10)$$

donde los coeficientes b_i se hallan con el método de variaciones lineales.

El cálculo CI que incluye todas las configuraciones posibles se denomina FCI (Full CI) y representaría la solución exacta del sistema si el conjunto de funciones de base fuese completo. Esto resulta inviable excepto para moléculas pequeñas, con lo que se recurre a un CI limitado que añade únicamente un conjunto limitado de configuraciones al truncar la expansión CI a cierto nivel de excitaciones: CISD (mono y di-excitaciones), y otras. **Los métodos perturbativos** separan el problema en una parte resoluble de forma exacta y una parte para la que no existe solución analítica general. Esta metodología se aplica dividiendo el hamiltoniano electrónico H en una suma de dos partes:

$$H = H_0 + \lambda H \quad (11)$$

donde H_0 representa el sistema sin perturbar y λH es una perturbación aplicada a H_0 como una corrección, con un valor pequeño en comparación con H_0 . El objetivo es relacionar las funciones propias y los valores propios desconocidos del sistema perturbado con las funciones y valores propios del sistema sin perturbar. Así, la función de onda y la energía del sistema resultan expresadas como series de potencias del parámetro λ , del modo:

$$\psi = \psi^0 + \lambda \psi^1 + \lambda^2 \psi^2 + \lambda^3 \psi^3 + \dots \quad (12)$$

$$E = E^0 + \lambda E^1 + \lambda^2 E^2 + \lambda^3 E^3 + \dots \quad (13)$$

Møller y Plesset ^[76] propusieron un tratamiento de perturbaciones en el que la función de onda sin perturbar ψ^0 es la función de HF y la perturbación $\lambda H^{(1)}$ corresponde a la diferencia entre las repulsiones electrónicas verdaderas y el potencial inter electrónico de HF (que es un potencial promedio).

Las funciones $\psi^{(n)}$ representan las correcciones de orden n a la función de onda. Los valores $E^{(1)}$, $E^{(2)}$, ..., $E^{(n)}$ corresponden a las energías de perturbación de orden n de la energía de HF ($E^{(0)}$). El método se denota por MP n , en función del orden n en el que termine la serie. La energía MP1 es idéntica al valor de HF y MP2 es del método perturbativo más simple y práctico para introducir correlación electrónica, ya que incorpora únicamente correcciones de energía hasta segundo orden. Los cálculos MP truncados en cualquier orden (MP n) son consistentes con el tamaño, lo que, combinado con su menor costo computacional respecto a los métodos CI, los vuelve en muy atractivos. Sin embargo, no son variacional y pueden conducir a una energía por debajo de la verdadera^[77]. Por otra parte, presentan problemas con los sistemas que tienen estados fundamentales de capa abierta cuando los cálculos se basan en una función de onda SCF sin restringir, pudiendo conducir a grandes errores en las energías calculadas debido a la contaminación de espín

Otras limitaciones de estos métodos son que no trabajan correctamente geometrías lejos del equilibrio y que no son aplicables generalmente a estados electrónicos excitados. A pesar de estas limitaciones, la eficiencia computacional y buenos resultados para las propiedades moleculares hacen del método MP2 uno de los métodos más empleados para incluir los efectos de la correlación electrónica en la descripción del estado electrónico fundamental.

3.1.5. Aproximación de Born-Oppenheimer

Casi todos los cálculos de funciones de onda de moléculas están basados en la separación del Hamiltoniano molecular que fue introducida por Max Born y Oppenheimer. A dicha simplificación se le conoce como aproximación Born-Oppenheimer. En dicha aproximación, los términos de energía cinética de los núcleos son omitidos del hamiltoniano molecular y se considera al hamiltoniano remanente como únicamente hamiltoniano electrónico. El núcleo estacionario (fijo) se considera en el análisis únicamente como el generador del potencial eléctrico en el que se mueven los electrones^[78]. Luego de separar los movimientos electrónico y nuclear, el tratamiento matemático indica que la verdadera función de onda molecular se aproxima mediante la expresión:

$$\psi(\{r\}_I, \{R\}_A) = \varphi_{elec}(\{r\}_I; \{R\}_A) \varphi_N(\{R\}_A) \quad (14)$$

si $(m_e/m_A)^{\frac{1}{4}} \ll 1$

3.2. DFT, Teoría del funcional de la densidad

La Teoría del Funcional de Densidad^[79] (DFT, por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*) es en primera instancia, una teoría acerca de la estructura electrónica del estado fundamental basada en la distribución de la densidad electrónica $\rho(r)$, y constituye un procedimiento alternativo y conceptualmente distinto a los métodos basados en la función de onda polielectrónica ($\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$). DFT o TFD.

Sus antecedentes se sitúan en los métodos de Thomas-Fermi y Hartree-Fock-Slater^[80], pero, mientras que estos métodos eran intrínsecamente aproximaciones, DFT es en principio, exacta. Desde su nacimiento hasta la actualidad, DFT se ha convertido en un método muy útil para comprender y calcular la densidad electrónica del estado

fundamental y su energía, E , en moléculas, clusters y sólidos (en definitiva, cualquier sistema constituido por núcleos y electrones). Esto hace que la DFT sea aplicable tanto en los campos de la física y la química. En 1964 P. Hohenberg y W. Kohn ^[81] publican dos teoremas que convierten a la densidad electrónica en un objeto esencial sobre el que construir nuevos desarrollos teóricos dentro de la mecánica cuántica^[82]. Su enunciado es el siguiente:

- 1) *Salvo por una constante aditiva trivial, el potencial externo de un sistema $V(\vec{r})$ y el número de electrones N , que fijan todas las propiedades del estado fundamental, vienen determinados completamente por la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$.*
- 2) *Para una densidad de prueba $\tilde{\rho}(\vec{r})$, definida positiva, i.e. $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ y normalizada al número de electrones del sistema $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, se obtiene una energía total E_v , que depende sólo del potencial externo $V(\vec{r})$ y que es siempre mayor que la energía total exacta, i.e. $E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}]$. La igualdad implica que $\tilde{\rho}(\vec{r})$ es la verdadera densidad electrónica del estado fundamental.*

Estos dos teoremas fundamentales de la Teoría de Funcionales de la Densidad^[83] (DFT⁶), un soporte riguroso esencial que le convierte en alternativa a los métodos teóricos que utilizan la función de onda como objeto central. La densidad electrónica a primer orden se define como:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (15)$$

⁶ Debido a la extendida utilización del inglés como idioma científico, hemos creído conveniente en este trabajo, salvo algunas excepciones, usar todos los acrónimos originales con el fin de que puedan resultar más fácilmente reconocidos en libros de texto o en artículos escritos en inglés

En esta forma compacta de escribir la $\rho(\vec{r})$ se supone implícita la suma sobre todas las coordenadas de espín. La integración sobre $\vec{r}$ denota coordenadas de espín y espaciales de todos los electrones menos uno.

Esta expresión es sólo función de las coordenadas espaciales, mientras que la función de onda, ψ , es una función $4N$ dimensional (3 coordenadas espaciales más una de espín para cada uno de los N electrones), donde N denota el número de electrones del sistema. Así pues, al utilizar la densidad electrónica en vez de la función de onda, se reduce de una manera considerable el número de variables del sistema.

La densidad electrónica es no negativa por definición y da la probabilidad de encontrar electrones en un elemento diferencial de volumen en torno a $\vec{r}$. Su integración sobre todo el espacio debe ser igual al número total de electrones en el sistema i.e. $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$. Las unidades de $\rho(\vec{r})$ son por tanto electrones/volumen y es usual dar sus valores numéricos en unidades atómicas: $1/\text{bohr}^3$ ó $1/\text{\AA}^3$. A diferencia de ψ , la densidad es una magnitud observable del sistema, determinable experimentalmente a partir de medidas de difracción de rayos X o de difracción de neutrones.

Tanto si procede de un cálculo teórico como si se la ha determinado experimentalmente, ρ proporciona de forma directa e inmediata, información sobre la estructura espacial del sistema. A modo de ilustración la *figura 3.2* muestra dos mapas de densidad electrónica de la molécula $\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_2)_2$, uno obtenido experimentalmente por difracción de rayos X y el otro, calculado teóricamente con un método *ab initio*.

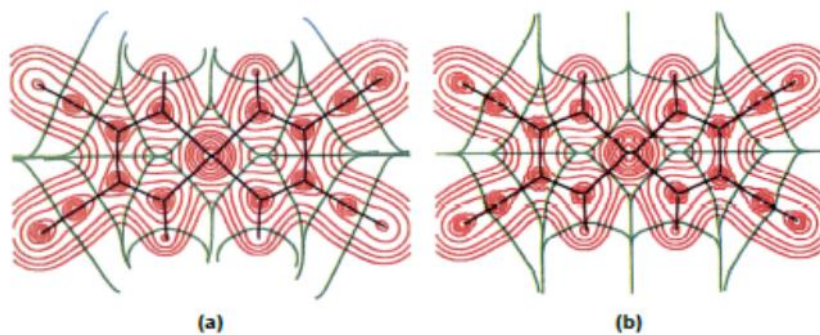


Figura 3.2: Densidad electrónica (rojo), estructura molecular (negro) y dominios atómicos separados por líneas verdes, para la molécula de $\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_2)_2$. **(a)** Determinada a través de difracción de rayos X, y **(b)** calculada. El patrón de las líneas de contorno es 2×10^n , 4×10^n y 8×10^n , donde n varía desde -3 a 0 u. a. imagen extraída de Oscar Gálvez González, 2002. *Estudios de la formación de Dímeros con enlace de hidrógeno a través de la Densidad electrónica. Universidad Complutense de Madrid, p 5.*

Con el ánimo de plasmar el formalismo de Hohenberg y Kohn en cálculos prácticos de sistemas reales, descomponemos la energía total en distintas contribuciones:

$$E_V[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (16)$$

La práctica habitual en DFT es escribir corchetes para señalar la dependencia funcional. $T[\rho]$ es el funcional de energía cinética, $V_{ee}[\rho]$ es el funcional de la energía potencial correspondiente a la interacción inter electrónica, $V_{ne}[\rho]$ es el funcional de energía potencial correspondiente a la interacción de los núcleos con los electrones y el llamado potencial externo del sistema $V(\vec{r})$. $F_{HK}[\rho]$ es el funcional de *Hohenberg y Kohn* que se escribe como:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (17)$$

mientras que el término inter electrónico se puede expresar como:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (18)$$

donde $J[\rho]$ representa el funcional del potencial coulombiano y $V_{xc}[\rho]$, las interacciones inter electrónicas no clásicas que agrupan los efectos de canje y correlación. Nótese que el funcional de *Hohenberg y Kohn* no depende del potencial externo, se trata por tanto de un funcional universal aunque su forma es desconocida.

Las ecuaciones (15) y (16) permiten obtener las propiedades electrónicas del sistema de un modo tan riguroso como el dado por la función de onda. Para poder aplicar este formalismo a la realización de cálculos prácticos, Kohn y Sham(KS)^[84] elaboran un procedimiento basado en la siguiente estrategia: Propusieron el cálculo de la energía cinética bajo la suposición de un sistema ficticio en el que los electrones no interaccionan. En ese sistema, el funcional de la energía cinética exacto es por definición:

$$T_S[\rho_{exacta}] = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \left\langle \psi_i^{NO} \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \psi_i^{NO} \right\rangle \quad (19)$$

$$\rho_{exac} = \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\psi_i^{NO}|^2 \quad (20)$$

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \quad (21)$$

siendo ψ_i^{NO} los espín-orbitales naturales y n_i sus números de ocupación, i.e. $0 \leq n_i$: los auto-vectores y auto-valores de la matriz densidad final correspondiente a la ψ exacta. Puesto que la matriz densidad exacta no es conocida, la densidad electrónica se representa usando un conjunto de funciones mono-electrónicas auxiliares (orbitales):

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (22)$$

La energía cinética así calculada es análoga a la dada por la teoría Hartree-Fock (HF). En este sistema de referencia, el funcional de la energía viene dado por:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (23)$$

donde el término $V_{xc}[\rho]$ se puede descomponer en:

$$V_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (24)$$

Así escrito, este funcional agrupa todas las interacciones inter electrónicas no clásicas (intercambio y correlación), así como la diferencia entre la energía cinética exacta y la dada por el sistema de electrones no interaccionantes. Esta última diferencia suele ser pequeña: por ejemplo en un cálculo HF la energía cinética de sistema no interaccionante es aproximadamente el 99% de la energía cinética real. En la expresión (24) el término dominante es la energía de intercambio. Para el átomo de neón por ejemplo, la energía de canje es -12 u. a. mientras que la energía de correlación es tan sólo de -0.39^[85] u. a. La forma exacta del funcional de canje-correlación $V_{xc}[\rho]$ no es conocida, lo que da lugar a la existencia de diferentes aproximaciones dentro de DFT para definir los términos de canje o intercambio y de correlación.

Una práctica habitual en casi todos los métodos es dividir ese funcional en dos contribuciones separadas de canje y correlación:

$$V_{xc}[\rho] = V_x[\rho] + V_c[\rho] \quad (25)$$

la justificación de esta práctica es obvia, como se dijo antes, de estos dos términos, el de canje es con diferencia, el dominante. De forma general, se denomina con la etiqueta local a aquellas aproximaciones de $V_{xc}[\rho]$ que dependen sólo de la densidad o de potencias de ésta, pero no de sus derivadas, que son denominadas como no locales. En la aproximación de densidad local (LDA) se supone que la densidad electrónica puede deducirse a partir de un modelo de gas electrónico uniforme. La energía potencial de canje para un gas electrónico uniforme fue encontrada por Dirac ^[86]:

$$V_X^{LDA} = -C_X \rho^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) \quad (26)$$

Slater^[87] propuso en 1951 un método, llamado $X\alpha$, para simplificar el cálculo (implícitamente no local) del intercambio en el método HF. En él introducía una aproximación LDA para el cálculo del intercambio, similar al funcional de Dirac:

$$V_{X\alpha} = -\frac{3}{2}\alpha C_X \rho^{\frac{1}{3}} \quad (27)$$

Cuando $\alpha = 2/3$ esta expresión coincide con (26). El método $X\alpha$ original usaba $\alpha = 1$, pero

se ha comprobado que el valor de $3/4$ proporciona mejores resultados en sistemas atómicos y moleculares. El término de correlación en la LDA fue estudiado en 1980 por Vosko, Wilk y Nusair^[88], VWN, quienes determinaron una forma analítica del funcional de correlación LDA que se tiene hoy día como una de las más fiables entre las disponibles para la correlación de un gas electrónico.

Para mejorar las aproximaciones LDA, un paso lógico es hacer que las energías de canje y correlación dependan no solamente de la densidad electrónica, sino también de sus derivadas. Estos métodos son conocidos como correcciones de gradiente o aproximaciones de gradiente generalizado (GGA). La presencia del gradiente de la

densidad ρ , los convierte en aproximaciones no locales. El procedimiento para introducir correcciones en términos de ρ se puede expresar por medio de ciertas funciones $F(s)$ que contienen las correcciones de intercambio y correlación

$$V_X^{GGA}[\rho] = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(s) F(s) d\vec{s} \quad (28)$$

$$S = \int \rho(\vec{r}) 2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (29)$$

donde hemos supuesto sólo el ejemplo de intercambio. La forma que tome la función $F(s)$ dependerá de la distinta corrección empleada. Como ejemplo trivial, el funcional de intercambio LDA, funcional de Dirac (27), corresponde al caso $F(s)=1$.

El funcional de intercambio que incorpora una corrección de gradiente más extendido, en la actualidad, es el de Becke^[89]. Esta corrección presenta términos de inhomogeneidad⁷ hasta productos de gradientes. El funcional de correlación no local, con correcciones de gradiente más empleado en aplicaciones de la DFT, es el Lee-Yang-Parr^[90], LYP, y al igual que en el funcional de Becke, las correcciones de inhomogeneidad incluyen términos sólo hasta producto de gradientes. Se ha comprobado reiteradamente en los últimos años la alta fiabilidad de la combinación BLYP, como lo muestra la expresión 30, en la inclusión de correcciones de gradiente al cálculo de $V_{xc}[\rho]$.

$$V_X^B[\rho] + V_C^{LYP}[\rho] \quad (30)$$

⁷ Es aquel en el cual los valores de las propiedades intensivas son distintos en distintas partes del sistema, pero estas partes no se encuentran separadas, unas de otras, por superficies de discontinuidad bien definidas. Ejemplos: aire, agua con agregado de una solución coloreada y sin agitar. Extraído del trabajo del **Inhomogeneidad anómala en sistemas con condiciones de contorno periódicas** J. A. White, F. L. Román A. González y S. Velasco departamento de Física Aplicada, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca.

Puesto que en la práctica los cálculos DFT^[91] auto consistentes basados en el esquema KS se realizan de forma equivalente a los cálculos auto consistentes convencionales basados en la función de onda, se pueden implementar de modo directo en paquetes de cálculo estándar.

Es lo que se hizo con el conocido programa de cálculo *ab initio* Gaussian^[92], primero como una adición aparte a G92, después, ya completamente integrado en el propio paquete, con G94 , G98 y G09. Dentro de los procedimientos generales de cálculo *ab initio*, pueden incluirse efectos de canje⁸ y correlación en la aproximación LDA o con correcciones de gradiente, según el siguiente esquema:

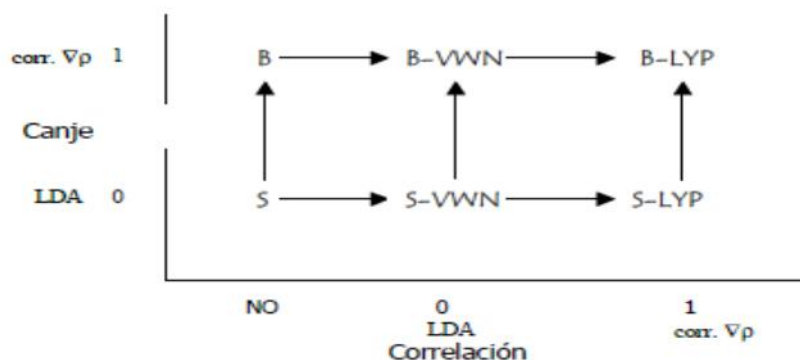


Figura 3.3: Esquema de métodos de cálculo en DFT. S representa la aproximación de Slater [11] al término de canje. B representa la aproximación de Becke al canje. LYP hace referencia a la aproximación de Lee-Yang-Parr^[93] al funcional de correlación y VWN, a la aproximación LDA del término de correlación de Vosko, Wilk y Nusair^[94].

Como en la formulación de KS, en principio, el funcional de canje puede expresarse en términos de los espín-orbitales del sistema, se pueden calcular efectos de canje

⁸ Palabra utilizada para referirse a intercambio.

exactamente a través del método de Hartree-Fock, dejando sólo la tarea de aproximar el término de correlación. Esta idea fue apuntada ya en el trabajo de KS de 1965, pero como los orbitales KS no son los mismos que los orbitales HF, su puesta en práctica requirió un estudio cuidadoso posterior. En los últimos años se ha empezado a usar esta idea, así en 1993, Becke^[95] basándose en la sugerencia de Kohn y Sham propuso una nueva estrategia para el cálculo DFT de los efectos de canje y correlación: los llamados funcionales híbridos que incluyen una mezcla de canje HF y DFT, junto con la correlación DFT^[96]:

$$V_{XC}^{hibrido} = C_{HF} V_X^{HF} + C_{DFT} V_{XC}^{DFT} \quad (31)$$

En esta expresión general los C_i son constantes numéricas para las que existen valores prefijados o que pueden ser modificados por el usuario. Un ejemplo particularmente afortunado por su enorme éxito en los resultados, es el funcional híbrido con 3 parámetros propuesto por Becke y conocido como funcional **B3LYP**, que mezcla del caje HF y LDA (*Local Density Approximation*). Incluye correcciones de gradiente al término de canje, trata la correlación con el funcional LDA de VWN y la corrección de gradiente de LYP. Su expresión es:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + C_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + C_X E_X^B + E_C^{VWN} + C_C(E_C^{LYP} - E_C^{VWN}) \quad (32)$$

donde $C_0=0,20$ $C_X=0,72$ $C_C=0,81$, valores numéricos obtenidos por Becke mediante ajustes de mínimos cuadrados a resultados experimentales de energías de atomización, potenciales de ionización, afinidades protónicas y energía atómicas en un conjunto elegido de moléculas.

El método B3LYP es el empleado en este trabajo, tanto para determinar la densidad electrónica de los sistemas, como para determinar geometrías, frecuencias y propiedades termodinámicas. Existe una abundante literatura sobre la

alta fiabilidad de los resultados con B3LYP. Su aplicación en sistemas con enlaces de Berilio es mucho más reciente.

Estas primeras aplicaciones evidencian también un excelente comportamiento del método. Los resultados encontrados en esta tesis, expuestos en los capítulos posteriores, refuerzan la idea de usar este método DFT como herramienta de estudio teórico de sistemas de Berilio acuoso.

3.2.1. Funcionales híbridos

Un funcional^[97] $F[f]$ es una regla matemática que asocia un número a cada función. Por ejemplo, la integral variacional siguiente:

$$W = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (33)$$

que es un funcional de la función variacional ϕ , y asigna un número a cada función ϕ que se comporta bien. El funcional híbrido es la mezcla del funcional de intercambio (HF) con los funcionales de intercambio o canje y correlación del método DFT, al nivel LSDA o GGA^[98].

3.2.1.1. Funcional híbrido B3LYP

El funcional Becke3LYP o B3LYP^[99], es un híbrido tipo GGA donde 3 indica ser un funcional de tres parámetros Lee-Yang-Parr^[100], el cual fue investigado hace 16 años. El siguiente término $E_{C_i}^{B3LYP}$ se define como:

$$E_{C_i}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_i)E_i^{LSDA} + a_0E_i^{exacto} + a_iE_i^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (34)$$

donde E_i^{exacto} es conocido como funcional de intercambio, el cual se suma junto con la energía de correlación E_c para obtener la energía de intercambio y correlación E_{Ci}^{B3LYP} . Los valores de los parámetros^[101] son los siguientes: ($a_0 = 0,20$; $a_i = 0,72$; a_c). De entre los funcionales híbridos modernos, B3LYP es el más popular hasta la fecha, debido a que su rendimiento y exactitud son suficientemente buenos en la mayoría de casos, teniendo en cuenta la curiosidad de que los tres parámetros empíricos que emplea no fueron optimizados.

Los métodos híbridos tienen como error sistemático el tender a subestimar las barreras energéticas de las reacciones químicas, aunque, comparados con otros métodos computacionalmente más costosos, para un determinado nivel de precisión, resultan mucho más eficientes al mostrar errores medios muy similares. Pero también hay que tener en cuenta que los errores absolutos de los métodos DFT híbridos resultan mucho mayores que para los métodos ab initio post-HF, lo que indica que su generalidad es mucho menor.

En cualquier caso, el empleo de métodos DFT híbridos resulta mucho más ventajoso en todos los sentidos que los métodos DFT puros. ***Otra particularidad de los métodos híbridos es que el aumento del tamaño del conjunto de base no siempre mejora la precisión de los resultados, aunque sí que da lugar a predicciones convergentes.***

3.2.1.2. Conjuntos de funciones base

Ante la imposibilidad de utilizar un conjunto infinito de funciones de base, hecho que permitiría obtener la solución exacta dentro del procedimiento de cálculo escogido, en la práctica se utilizan conjuntos finitos de funciones de base normalizadas. A la hora de

elegir las funciones, debe tenerse en cuenta tanto el tipo de funciones escogidas como su número. Los principales tipos de funciones^[102, 103] base empleados son:

- 1) Funciones tipo Slater (STO, Slater-Type Orbitals)^[104]: definidos por

$$\chi = N r^{n-1} e^{-\alpha r} \gamma \quad (35)$$

donde N es la constante de normalización, r es el radio del orbital, α es el exponente del orbital, γ corresponde a un armónico esférico y $n = 0, 1, 2, \dots$ es un número cuántico principal efectivo. Fueron las primeras que se utilizaron para desarrollar los orbitales atómicos debido a que los orbitales hidrogenoides 1s, 2p, 3d, ... son de este tipo. Estas funciones presentan como gran inconveniente el ser poco manejables, ya que no permiten una resolución analítica y rápida de las integrales.

- 2) Funciones Gaussianas (GTO, Gaussian-Type Orbitals)^[105]: funciones gaussianas que pueden representarse por:

$$\chi = N r^{n-1} e^{-\alpha r^2} \gamma \quad (36)$$

La diferencia básica entre la función de Slater y la función gaussiana está en el término exponencial, que en la función gaussiana se encuentra elevado al cuadrado. Esta diferencia supone como ventaja que la multiplicación de dos gaussianas es otra gaussiana centrada entre las dos anteriores y que sus integrales también resultan ser gaussianas. La desventaja es que representan a los orbitales de peor manera que las funciones de Slater. Así, para obtener una misma descripción, se requiere un número mayor de funciones en el caso de las funciones gaussianas. Una solución de compromiso es el empleo de gaussianas

contraídas, construidas como combinación lineal de las GTO originales (gaussianas primitivas) de forma que se aproxime, a una STO. Atendiendo a la complejidad del conjunto de funciones que describen los orbitales atómicos, se puede realizar la siguiente clasificación:

2.1 Conjunto de funciones de base mínimo: contiene el mínimo número de funciones de base necesarias para cada átomo, es decir, una función para cada orbital atómico que pertenezca a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo correspondiente.

2.2 Conjuntos de base Doble Zeta (DZ), Triple Zeta (TZ),..., N-tuple Z: se aumenta el tamaño de la base reemplazando cada función del conjunto mínimo por N funciones

2.3 Conjuntos de base de valencia desdoblada (split valence): cada orbital atómico de valencia está descrito por N funciones de base (DZ, TZ,...) y cada orbital interno por la única función de base. Por ejemplo, en la base 6-31G que se utilizó en este trabajo, cada orbital interno está descrito por una función gaussiana contraída que es combinación lineal de 6 gaussianas primitivas y cada orbital atómico de valencia está formado por dos gaussianas contraídas de 3 primitivas y 1 primitiva, respectivamente.

En general, los conjuntos de base de valencia desdoblada, ofrecen una mejor descripción de las propiedades moleculares, que los conjuntos de funciones de base mínimos y siguen siendo suficientemente pequeñas como para ser ampliamente aplicables. A pesar de esto, los conjuntos de base de valencia desdoblada no ofrecen una descripción exacta de las energías moleculares relativas y tampoco resultan adecuadas para su empleo en métodos multi-configuracionales.

La inclusión de funciones adicionales de polarización (ver abajo) en estos conjuntos de base, da lugar a una mejora en el cálculo de las propiedades moleculares, debido a la inclusión de un conjunto de gaussianas de segundo orden, equivalentes a un conjunto de cinco funciones (d) puras. Por tanto,

podemos decir que el conjunto de base 6-31G* ofrece una representación adecuada en compuestos con elementos pertenecientes a la primera y segunda filas de la tabla periódica.

2.4 Conjuntos con funciones de base polarizadas: contienen funciones con un momento angular mayor del requerido para la descripción de cada átomo, permitiendo así cambiar la forma del orbital. Por ejemplo, la base 6-31G** añade funciones de tipo d sobre los átomos pesados (Li-Cl) y de tipo p sobre el hidrógeno.

2.5 Conjuntos de base que incluyen funciones difusas: Estas son funciones de tipo s y p cuya extensión espacial es mucho mayor que las que participan en mayor medida en la descripción de los orbitales de valencia. Ejemplo: la base 6-31+G** añade funciones difusas sobre los átomos pesados. Un segundo signo + indica la adición de funciones difusas, también sobre los átomos de hidrógeno.

3.2.1.3. Superficies de energía potencial^[106]

La superficie de energía potencial (SEP) de una reacción química es una función que representa la variación de energía que se produce cuando tiene lugar una deformación de la geometría del sistema (representado en coordenadas nucleares). Para obtener información acerca de la misma debemos caracterizar sobre dicha superficie las distintas especies que participan en la reacción.

En tal caso, nos interesará saber cuál es el valor del gradiente de la energía $\nabla(E)$ (variación de la energía potencial del sistema respecto a las coordenadas nucleares del sistema químico) y de la matriz hessiana H (dada por la segunda derivada de la

energía respecto de las coordenadas internas) que se definen en función de las coordenadas internas (q_i) del sistema del modo:

$$E(q) = E(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \quad (37)$$

$$\hat{V}(E) = \left(\frac{\partial E}{\partial q_1}, \frac{\partial E}{\partial q_2}, \frac{\partial E}{\partial q_3}, \dots, \frac{\partial E}{\partial q_n} \right) \quad (38)$$

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} -\frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_n} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_n} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_n^2} \end{bmatrix} \quad (39)$$

La superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés) proporciona toda la información sobre la estabilidad de nuestro sistema y su reactividad. Sin embargo, calcular la superficie de energía potencial para todas las coordenadas de un sistema implica un alto costo computacional cuando se empieza a tener un cierto número de grados de libertad y por ello, habitualmente sólo se localizan los puntos más interesantes, (ver figura 3.4).

3.2.1.4. Geometría molecular^[107]

La geometría de una molécula no lineal con N núcleos se define mediante $3N - 6$ coordenadas nucleares independientes y su energía electrónica E es una función de esas coordenadas. La función E da lo que se llama superficie de energía potencial (PES) de la molécula, así llamada debido a que E es la energía potencial en la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear^[108].

Una de las características de las estructuras estables sobre la PES, tales como reactivos, productos e intermediarios de reacción y complejo activado (estructuras conocidas como puntos estacionarios), es que han de tener gradiente nulo. Para conocer si una geometría molecular con gradiente nulo, hallado sobre la PES corresponde a un intermediario de reacción, reactivo, producto o estado de transición, se deben obtener los valores propios resultantes de la diagonalización de la matriz hessiana.

De este modo:

- a) Las geometrías moleculares de reactivos, productos e intermediarios de reacción se caracterizan, por tener todos los valores propios de la hessiana, positivos, (mínimos) ^[109].
- b) Un estado de transición presenta un único valor propio negativo, con lo que se puede visualizar como un punto sobre la PES en el que todas las direcciones dan lugar a un aumento de la energía excepto en una, correspondiente a la coordenada de reacción en la que representa un máximo energético. Esta descripción geométrica del estado de transición sobre la PES hace que, por analogía, también reciba el nombre de punto de silla^[110] (ver figura 3.4).
- c) La geometría de equilibrio de una molécula corresponde a la disposición nuclear que minimiza E_{elect} (energía electrónica molecular incluyendo la repulsión intranuclear).

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\varphi_{el} = E_{elect}\varphi_{el} \quad (40)$$

$$E_{elect} = E_{elect} + V_{NN} \quad (41)$$

donde el término V_{NN} representa la repulsión nuclear. Los cambios en E_{elect} , como los derivados de una longitud o ángulo de enlace que varían dentro de intervalos moderados, son substancialmente menores que la energía de correlación molecular. También, cambios en los ángulos diedros producen cambios mucho menores que la energía de correlación.

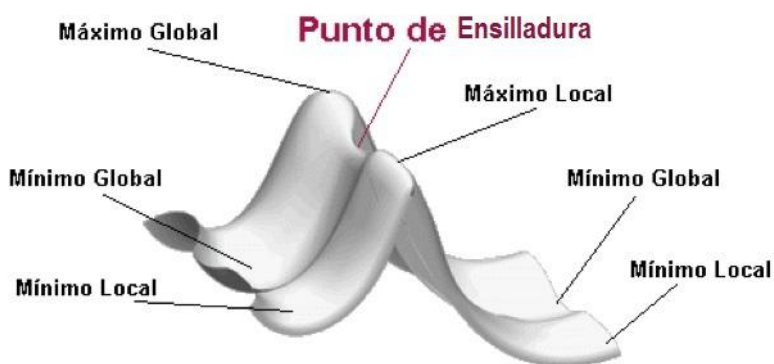


Figura 3.4. Superficie de energía potencial donde se identifican los mínimos globales correspondientes a reactantes, productos y punto de ensilladura de primer orden, correspondiente al estado de transición^[111]

3.2.1.5. Optimización de la geometría

Existen muchos procedimientos matemáticos, sistemáticos (algoritmos) para encontrar un mínimo local de una función de varias variables. Estos procedimientos encontrarán un mínimo local en E , en las proximidades de la geometría establecida como condición inicial. El proceso de obtención de tal mínimo se denomina optimización de la geometría o minimización de la energía.

Gaussian utiliza la palabra clave “*Opt*” para solicitar que una optimización de la geometría se lleve a cabo. La geometría será ajustada hasta que un punto estacionario, en la superficie de energía potencial, se encuentre. Para los métodos Hartree-Fock,

MP4, CEI, MP2, MP3, (SDQ), CID, CISD, CCD, CCSD, QCISD, CASSCF, todas las DFT y los métodos semi-empíricos, el algoritmo por defecto para optimización de un mínimo local, de estados de transición y de orden superior, es el algoritmo de **Berny**^[112]. El algoritmo de optimización incluido en Gaussian es el “algoritmo de **Berny**”, elaborado por **Bernhard Schlegel**^[113]. Este algoritmo utiliza las fuerzas que actúan sobre los átomos de una estructura dada, junto con la matriz de la segunda derivada (llamada matriz Hessiana) para predecir las estructuras energéticamente más favorables y así optimizar la estructura molecular hacia el próximo mínimo local en la superficie de energía potencial. Como el cálculo explícito de la matriz de las segundas derivadas es bastante costoso, el algoritmo de **Berny** construye un aproximado de la matriz Hessiana al comienzo del procedimiento de optimización mediante la aplicación de un campo de fuerza y a continuación se utilizan las energías y primeras derivadas calculadas a lo largo del camino de optimización para actualizar esta matriz Hessiana aproximada. El éxito del proceso de optimización por lo tanto, depende en cierta medida de qué tan bien la aproximación de la matriz hessiana representa la verdadera situación en un momento dado. Para muchos sistemas, la hessiana aproximada funciona bastante bien, pero en algunos casos una mejor hessiana tiene que ser utilizada.

Capítulo 4

Propiedades termodinámicas

4.1 Conceptos fundamentales

- a) **Sistema:** La porción del universo que se escoge para la consideración termodinámica, éste consiste corrientemente en una cantidad definida de una sustancia específica (o sustancias)^[114].
- b) **Frontera o Interface del sistema:** La envoltura imaginaria que encierra un sistema y lo separa de sus inmediaciones (entorno)^[115].
- c) **Alrededores o Entorno:** Región del espacio, seleccionado para estudiarlo y aislarlo de todo lo demás, lo cual se convierte entonces en el entorno del sistema o alrededores^[116].

4.2 Tipos de propiedades termodinámicas^[117] :

- a) **Intensivas:** si dentro de los límites del sistema, son independientes de la cantidad de materia como por ejemplo temperatura, presión, volumen específico, densidad, etc.
- b) **Extensivas:** cuando sus valores son directamente proporcionales a la masa del sistema como por ejemplo volumen, masa, energía, entre otras.

4.3 Funciones de estado^[118]:

Son variables de estado que tienen un valor único para cada estado en el equilibrio del sistema. Su variación sólo depende de los estados inicial y final, y no del camino que los une.

- a) **Son** funciones de estado: *Presión, temperatura, energía interna, entalpía*; y **no son**: *calor y trabajo*.^[119]
- b) **Equilibrio**: cuando las funciones de estado medidas en cualquier parte del sistema no cambian con el tiempo se dice que el sistema está en equilibrio.
- c) **La energía total de un sistema o energía interna**: es una función de estado que se define como la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de sus partes componentes. Es imposible medirla de manera absoluta pero si se puede determinar su variación o cambio.
- d) **El cambio de energía interna (E)**: es la diferencia entre la energía interna del sistema al término de un proceso y la que tenía al principio. En una reacción química el estado inicial se refiere a los reactivos y el estado final, a los productos:

$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial} \quad (42)$$

$$\Delta E = E_{productos} - E_{reactantes} \quad (43)$$

Cuando el valor de ΔE es positivo, indica que el sistema ganó energía de su entorno.

$$E_{final} > E_{inicial} \quad (44)$$

Mientras que si se obtiene un ΔE negativo, indica que el sistema cedió energía a su entorno.

$$E_{final} < E_{inicial} \quad (45)$$

- e) Los cambios térmicos a presión constante se expresan en términos de otra función de estado, denominada entalpía simbolizada con la letra H . Esta función de estado es definida con la relación:

$$H = E + PV \quad (46)$$

donde P es la presión y V el volumen del sistema. Cuando la presión permanece constante a lo largo del proceso, entonces

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (47)$$

tal ecuación nos dice que el cambio de entalpía a presión constante es igual al aumento de la energía interna más cualquier trabajo presión-volumen, hecho. Por lo tanto a presión constante, ΔH representa el calor absorbido q_p , por un dado sistema que va de un estado inicial a un estado final, o sea que a $d_p = 0$:

$$q_p = \Delta H \quad (48)$$

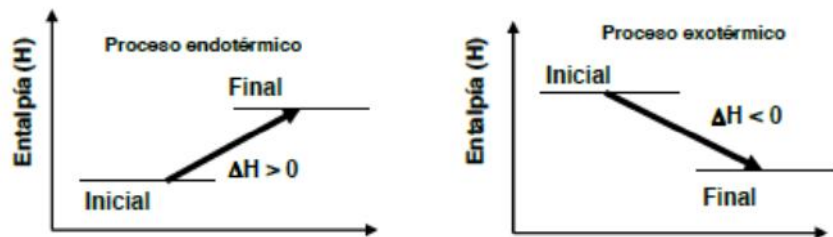


Figura 4.1: Procesos entálpicos de absorción y liberación de calor^[120]

Desde el punto de vista de la entalpía, los procesos que absorben calor son endotérmicos, $\Delta H > 0$, (la entalpía del estado final es mayor que la del estado inicial) y los que liberan calor son exotérmicos, $\Delta H < 0$, (la entalpía del estado final es menor que la del estado inicial); (Figura 4.1).

- f) **La termoquímica:** se enfoca en el requerimiento o liberación energética, implicados en los cambios estructurales correspondientes.
- g) **Calor de reacción:** Se le denomina al *cambio de entalpía* para una reacción. Es muy importante en termoquímica ya que tanto químicos como ingenieros de procesos se inclinan en pensar más en términos de ΔH que ΔE ; aun cuando el volumen cambie de manera significativa, comúnmente a presiones cercanas a la presión atmosférica, la diferencia en magnitud entre ΔH y ΔE es pequeña. El cambio de entalpía para una reacción química viene dado por la diferencia entre la entalpía de los productos y la de los reactantes, definida de la siguiente forma^[121]:

$$\Delta H = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactantes}} \quad (49)$$

- h) La entropía es una medida del desorden del sistema que sí puede medirse y tabularse. Se simboliza con la letra S. Es una función de estado cuya variación puede determinarse considerando la entropía de los estados finales e iniciales de un sistema termodinámico dado.

$$\Delta S = \sum n_p S_{\text{productos}} - \sum n_r S_{\text{reactantes}} \quad (50)$$

i) La energía libre de Gibbs: de un procesos se define como

$$G = H - TS \quad (51)$$

por tanto a T constante:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (52)$$

Al igual que el incremento entálpico, el incremento de energía libre de una reacción ΔG puede obtenerse a partir de reactivos y productos^[122]

$$\Delta G = \sum n_p G_{\text{producto}} - \sum n_r G_{\text{reactantes}} \quad (53)$$

Por último en nuestro estudio se incluirán las ecuaciones 54 y 55 para la constante de estabilidad y del cambio de entropía

$$\Delta G_{pq} = -RT \ln \beta_{pq} \quad (54)$$

$$\Delta S_{pq} = (\Delta H_{pq} + RT \ln \beta) T^{-1} \quad (55)$$

Las ecuaciones utilizadas para los cálculos termoquímicos de *Gaussian 09* son equivalentes a las encontradas en los textos de termodinámica. Gran parte se cubre en detalles más adelante por McQuarrie y Simon^[123] (1999) en el apéndice A.

Existen contribuciones a la energía, la entropía y capacidad calorífica, como resultado de los movimientos traslacionales, rotacionales, vibracionales y electrónicos, los cuales también son tratados en detalles posteriormente

4.3.1 Requisitos de las funciones de estado^[124]:

- a)** Al dar valores a unas cuantas funciones de estado, se fijan automáticamente los valores de todas las otras.
- b)** Cuando cambia el estado de un sistema, los cambios en las funciones de estado dependen sólo de los estados inicial y final del sistema, y no de cómo se logra el cambio.

Capítulo 5

Justificación y antecedentes

5.1. Justificación

En la actualidad existe una gran diversidad de productos del berilio y sus diversas aplicaciones de alto interés comercial como: tubos circulares para rayos X, la fabricación de palos de golf, componentes para el campo aeroespacial entre otros. Esto ha motivado un estudio amplio de este elemento a nivel experimental, pero debido a su capacidad de formar compuestos muy tóxicos y posibilidad de generar enfermedades crónicas, se han empleado los recursos del modelado y estudio teórico de generar química computacional para realizar investigaciones que permita caracterizar tales compuestos u otros con un mínimo de error con respecto a los datos reportados experimentalmente y evitando así, los daños que provocarían. Por esta razón, este campo nuevo la investigación donde se involucró al berilio con sus diversos compuestos, ha profundizado poco en los estudios de complejos de este elemento del tipo $[\text{Be}_2(\text{OH})]^{(3+)}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{(3+)}$ y $[\text{Be}(\text{OH})_2]$.

Se podría hablar del enfoque en el modelaje estructural, comparación de métodos computacionales, determinación de distancias de enlaces, ángulos de enlace, interacción en medio acuoso y fase de gas, para su comparación con datos experimentales reportados para este tipo de compuestos de berilio sin explotar las potencialidades de la herramienta de cálculo.

Lo encontrado durante la revisión bibliográfica ha sido escaso. Prácticamente los trabajos referentes al tema en los que se hayan determinado propiedades termodinámicas de sistemas en medio acuoso a través del método DFT u otros

métodos, han sido difíciles de encontrar a excepción de los trabajos realizados en el Centro de Equilibrio en Solución.

5.2. Antecedentes

Estudios de complejos de berilio II del tipo $\text{Be}_2\text{OH}^{(3+)}$, $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{(3+)}$ y $\text{Be}(\text{OH})_2$, con medios computacionales. Existen algunas referencias sobre estudio de estos complejos, entre ellas podemos mencionar:

- 1) En el año 2001 R. E. Martínez^[125] realizó estudios en estos sistemas usando métodos *ab initio* donde precisó valores de energías estructurales, tiempos de cálculo utilizando distintos procesadores Intel, distancias de enlace de las especies, ángulos de enlace y posibles geometrías de cada uno de los sistemas en estudio. Empleó bases del tipo 6-31G(d), que le permitió evaluar el desempeño de los parámetros suministrados al Gaussian 09 y optimizar la metodología.
- 2) En el año 2003 R. Martínez, F. Brito, M. L. Araujo et al.^[126] realizaron estudios sobre estos sistemas donde se determinaron, a través de métodos paramétricos como CATIVIC, PM3, DFT y MP2, las geometrías, energías de cierre, dependencias de los parámetros moleculares en los sistemas de carga, análisis de la densidad electrónica de los enlaces y su interacción Be-agua en los complejos $[\text{Be}(\text{HOH})_n]^{+2}$ considerados de interacción capa cerrada.

Estos parámetros geométricos, energías de hidratación, cargas, y propiedades topológicas de la densidad electrónica molecular, determinados en estos sistemas, nos permiten tener información acerca del comportamiento de las estructuras; de como el berilio es afectado por las moléculas de agua a su alrededor produciendo contracción o incremento las distancias Be-OH en la

primera esfera de coordinación y cómo esto puede influir durante el cálculo de las propiedades termodinámicas, ya que el medio es iónico.

- 3) En los trabajos realizados para estos complejos para el año 2005, por D. Rozmanov et al.^[127], donde se estudió la influencia de las capas de agua sobre la estructura y las propiedades vibracionales de estos complejos, se encontró que la hidratación cambia la estructura electrónica de los complejos más polares, acortando ó estirando los enlaces Be-O e incrementando las frecuencias vibracionales de estiramiento del enlace Be-O, de un 12 a 16 %, en la mayoría de los complejos. Estos cálculos se realizaron los niveles de teoría Hartree Fock restringido, con conjunto base DZV y el software GAMESS (US). Tales resultados nos permitiran evaluar con Gaussian 09 los efectos del medio sobre las frecuencias de vibración, ya que el método de cálculo por frecuencia para determinar algunas propiedades termodinámicas, toma en cuenta estos parámetros.
- 4) Para el año 2012, los estudios de intercambio de agua en estos sistemas por la influencia de ligandos neutros donadores de pares de electrones, realizados por M. Walther et al.^[128], involucraron DFT, modelos de solventes como CPCM y bases del tipo 6-311+G**, obteniendo parámetros geométricos que además mostraron el mecanismo de intercambio asociativo con agua. Estos resultados permitirán ver cómo los métodos de modelado del medio, como el CPCM y los diferentes mecanismos propuestos, pueden influir en la determinación de los parámetros termodinámicos bajo condiciones de un medio iónico y DFT.

Capítulo 6

Métodos y programas computacionales

El presente capítulo tiene la finalidad describir de manera sencilla y somera, el programa Gaussian 09 y los métodos utilizados, contenidos en este; como poderosa herramienta para explorar y determinar propiedades, específicamente la propiedades termodinámicas en los sistemas de berilio en estudio.

6.1 Gaussian 09

Gaussian 09 es un potente conjunto de programas que ofrece técnicas sofisticadas para el modelado de la estructura electrónica (Correlación electrónica⁹). Es usado por químicos, ingenieros químicos, bioquímicos y físicos entre otros. Esta herramienta es capaz de predecir las energías, estructuras moleculares, frecuencias vibracionales, propiedades moleculares, termoquímicas, vibraciones moleculares, representar los orbitales moleculares, cargas atómicas en las moléculas y parámetros de reacción en una amplia variedad de sistemas químicos^[129].

La utilización de programas computacionales nos aporta cierta practicidad a la hora de trabajar con sistemas complejos. Antes de llevar a cabo cualquier estudio, se han de tener muy presentes tanto las potencialidades como las limitaciones de los modelos y métodos a utilizar, ya que una aplicación inapropiada de los mismos puede conducir a unos resultados incoherentes. Obtener resultados favorables o no, dependerá de las condiciones establecidas para los trabajos asignados al programa. Pero el seleccionar el nivel de teoría adecuado para estudiar un determinado problema y ser capaz de

⁹ Se refiere a la interacción entre electrones en un sistema cuántico. El término correlación se toma de la estadística, y significa que dos funciones de distribución $f(x)$ y $g(y)$ no son independientes entre sí.

evaluar la calidad de los resultados obtenidos, son dos de las tareas más complicadas. Entre las condiciones que se deben evaluar, se encuentra la utilización de funcionales híbridos y la selección de las funciones bases, para posteriormente calcular aquello que necesitamos obtener.

6.1.1 Ventajas de Gaussian 09^[130]:

- a) Permite generar modelos precisos y fiables.
- b) Cuenta con una configuración simple y directa de los cálculos. Las técnicas complejas son totalmente automatizadas.
- c) Los resultados de todos los tipos de cálculo son presentados de forma gráfica sencilla mediante el empleo de Gaussview 5.
- d) Permite predecir e interpretar espectros, modelado de ^1H -RMN, estudios de quiralidad y predicción de espectros ópticos, entre otras aplicaciones.
- e) Tiene una nueva aplicación del Modelo de Polarización Continuo (PCM) que se emplea bajo variantes SCRF (DFT), energías de Onsager, gradientes, frecuencias y modelo de Isodensidad PCM (C-PCM).

6.1.2 Métodos nuevos y mejorados

- i. Mecánica molecular
UFF, Dreiding, Amber.
- ii. Mecánica cuántica
- iii. Métodos semiempíricos
AM1
- iv. Métodos ab initio
HF, B3LYP, B3PW91, MP2, MP4, QCISD (quadratic configuration interaction), CCSD (cluster acoplados), CASSCF (complete active space multiconfiguration SCF), compuestos G1 Gaussian 1), G2 (Gaussian 2),

CBS-4, CBS-Q, CBS-QB3 (complete basis set), Gradientes analíticos para el método Brueckner Doubles (BD), Cálculos de caparazón abierto restringidos para energías MP3 y MP4 y Nuevas implementaciones de AM1, PM3, PM3MM, PM6 y PDDG con verdaderas gradientes analíticas y frecuencias. Muchas funcionales **DFT** nuevas, incluyendo algunas que incorporan correcciones de largo alcance, dispersión empírica e híbridos dobles.

6.1.2.1 Funcionales que ofrece la DFT::

- a) Funcionales de intercambio: Slater, Xa, Becke 88, Perdew Wang-91, Barone modificados PW91, Gill 96, OPTX, TPSS, BRX, PKZB, wPBEh, PBEh.
- b) Funcionales de correlación: VWN, VWN5, LYP, Perdew 81, Perdew 86, Perdew Wang-91, PBE, B95, TPSS, KCIS, BRC, PKZB.
- c) Funcionales híbridos: **B3LYP**, B3P86, P3PW91, B1 y variaciones, B98, B97-1, B97-2, PBE1PBE, HSEh1PBE y variaciones, O3LYP, TPSSh, BMK, M05 y M06.

6.1.2.2 Clases de bases

Con los métodos anteriores se pueden usar las bases siguientes: STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-311G, cc-pvQZ, LANL2DZ, STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-311+G**, 6-31+G* (d,p), D95, D95V, SHC, cc-PV D, T, Q, Z, DCC-p D, TZ y SDD. Puede ser también con funciones polarizadas y difusas (d, df, pd). LANL2DZ es una base doble-zeta conteniendo un efectivo core potencial (ECP).

6.1.3 Método termoquímico de Gaussian 09

6.1.3.1 Cálculo de frecuencia

Gaussian 09 presenta una variedad de métodos teóricos para obtener valores de propiedades termodinámicas como energía de ionización, afinidad electrónica, potenciales de ionización, afinidad del protón y específicamente para nuestro estudio, entalpías (ΔH), entropías (ΔS) y energía libre (ΔG) de reacción, de manera directa y de forma indirecta, aplicando las ecuaciones fundamentales de la termodinámica. El método que se utilizó fue: Cálculo de Frecuencia, este cálculo incluye el análisis termodinámico del sistema. Por defecto este análisis se llevó a cabo a 298.15 K y a una (1) atmósfera de presión, usando el isótopo principal de cada elemento.

El método Gaussian 09 predice varias cantidades importantes en termodinámica específicas que incluyen: energía de corrección térmica, capacidad calorífica y entropía, en unidades de Kcal/mol, cal/mol-K y cal/mol-K = u.e. (unidades entrópicas) respectivamente. También ofrece la facilidad de cambiar los valores de entrada como: temperatura y presión para realizar un estudio termodinámico más específico. Además calcula y genera la energía del punto Zero, que es la energía de correlación electrónica molecular al considerar los efectos de vibración que persisten cerca de 0 K. Los valores de la energía punto Zero y la corrección térmica permiten predecir la energía del sistema. Añadir correcciones de la entalpía y energía libre de Gibbs, todo con unidades hartree¹⁰, reportadas en la salida del cálculo como se aprecia en la figura 6.1.^[131]

Gaussian 09 utiliza la palabra clave **Freq** para solicitar que se realicen cálculos de constantes de fuerza y frecuencias de vibración resultante^[132]. La salida de un cálculo de frecuencia (Figura 6.1) nos proporciona información útil para la obtención de la

¹⁰ Un (1) hartree = 627,5095 kcal/mol

termoquímica del sistema en estudio. Dicha información contiene estimaciones de la energía, después de varias correcciones que se han tomado en cuenta, mencionadas adelante en la sección de propiedades termodinámicas y más específicamente, en los puntos referentes a contribuciones a la energía^[133]. En la figura 6.1, se muestra la corrección del punto cero de la energía y las correcciones térmicas a la energía total, i.e. la entalpía y energía libre de Gibbs (todos los cuales incluyen la energía de punto cero).

Zero-point correction=	0.107771 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.121472
Thermal correction to Enthalpy=	0.122416
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.069863
Sum of electronic and zero-point Energies=	-527.453065
Sum of electronic and thermal Energies=	-527.439364
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-527.438420
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-527.490973

Figura 6.1: Salida en un ejemplo de cálculo Gaussian 09 de frecuencia, para la determinación de propiedades termoquímicas^[134].

Existen otros métodos para el cálculo de propiedades termoquímicas incluidos en *Gaussian 09*, como los métodos CBS (Complete Basis Set, por sus siglas en ingles), y los métodos G_n (Gaussian-n, donde $n=1-4$), los cuales presentan una series de inconvenientes por la estructura algorítmica interna para el cálculo, lo cual no permite modificar las condiciones iniciales y lo costoso por la demanda de recurso computacional.

Capítulo 7

Medio solvente

7.1 Efecto solvente

Hasta aquí hemos tratado la mecánica cuántica del estado estacionario de una molécula aislada. Las propiedades moleculares aquí calculadas son apropiadas para las moléculas en fase gaseosa que no se encuentren a elevada presión. Sin embargo, la mayor parte de la química tiene lugar en disolución y el disolvente puede tener un efecto mayor sobre la posición del equilibrio químico y las velocidades de reacción. Examinaremos algunos conceptos y efectos del disolvente sobre las propiedades moleculares y termodinámicas^[135].

7.1.1 Campo de reacción^[136]

En una disolución de una molécula polar de soluto M en un disolvente polar S el momento dipolar de la molécula de soluto inducirá un momento dipolar en las proximidades de cada molécula de disolvente que añade un momento dipolar permanente. El resultado neto de estos efectos de orientación e inducción es que el disolvente adquiera una polarización global en la región de cada molécula de soluto. El disolvente polarizado genera un campo eléctrico, llamado campo de reacción, sobre cada molécula de soluto.

El campo de reacción distorsiona la función de onda electrónica de la molécula de soluto con respecto a la correspondiente fase gaseosa, produciendo por tanto, un momento dipolar inducido que se suma al momento dipolar permanente en fase gaseosa de M. Por otra parte, a causa del momento dipolar adicional generado por el campo de reacción del disolvente, una molécula polar tendrá un momento dipolar mayor

en un disolvente polar que en fase gaseosa. Además, el momento dipolar de la molécula de soluto fluctuará con el tiempo, conforme fluctúen las orientaciones de las moléculas próximas de disolvente.

7.1.2. Características del dieléctrico continuo

La vía para tratar los efectos del disolvente sobre las propiedades moleculares es llevar a cabo cálculos mecano cuánticos en sistemas que constan de una molécula de soluto rodeada de muchas moléculas de disolvente y tomar un promedio adecuado sobre las orientaciones, para obtener las propiedades promedio a una temperatura y presión particulares ^[137]. Características presentes:

- 1) La constante dieléctrica o permitividad relativa ϵ_r , cuyo valor es la constante dieléctrica experimental del disolvente a la temperatura y presión de la disolución.
- 2) La molécula de soluto (M), puede tratarse clásicamente como un conjunto de cargas que interactúan con el dieléctrico.
- 3) La molécula de soluto (M), puede tratarse con mecánica cuántica. La interacción entre moléculas de soluto (M) y el continuo dieléctrico que la rodea, se modela mediante un término $\hat{V}_{int}$ que se añade al hamiltoniano electrónico molecular (de núcleos fijos) $\hat{H}_M^{(0)}$ ^[138].

7.1.3 Modelos de disolvente continuo

Calcular los efectos del disolvente es usar un modelo de disolvente continuo, donde su estructura se ignorará y se modela como un dieléctrico¹¹ continuo de extensión infinita, que rodea una cavidad¹² que contiene la molécula de soluto.

La implementación mecano cuántica usual del modelo de solvatación continuo permite que cambie la función de onda electrónica y la densidad de probabilidad electrónica de la molécula de soluto (**M**), al pasar de fase gaseosa a fase de disolución, de forma que se alcance la auto consistencia entre la distribución de carga **M** y el campo de reacción del disolvente. Cualquier tratamiento que alcanza la auto consistencia, se denomina modelo del campo de reacción autoconsistente (SCRF *Self consistent reaction field*, por sus siglas en inglés).^[140]

7.2. Método del continuo polarizable, (PCM)

En este modelo cada núcleo atómico de la molécula de soluto **M**, está rodeado por una esfera de radio 1,2 veces el radio de Van der Waals del átomo. La región de la cavidad se toma como el volumen ocupado por esas esferas atómicas solapantes. Como la cavidad PCM posee una forma compleja, no se puede obtener expresiones analíticas para los coeficientes de la expansión multipolar, en su lugar, un método numérico se usa para obtener el término de la energía potencial de interacción soluto **M** disolvente, $\hat{V}_{int}$.

¹¹ Son **materiales** donde todos los electrones de valencia de los átomos o moléculas, que se aglutinan para formar el agregado macroscópico (sólido, líquido o gas), participan en el enlace, quedando fuertemente ligados a los núcleos, de modo que no existen electrones de conducción (portadores de carga libres) capaces de desplazarse por el volumen del material. Dieléctricos, universidad de Salamanca. [versión electrónica]. Recuperado el 3 de febrero del 2014, de <http://www2.uah.es/mars/FFI/Dielectricos.pdf>.

¹² Las **cavidades** son formadas por esferas de enclavamiento centradas en los átomos de soluto o grupos atómicos. Una cavidad debe tener un significado físico, como el establecido por Onsager^[139] y no ser un artificio matemático. Se la divide en sus componentes electrónicos y nucleares: $\rho_M = \rho_M^e + \rho_M^n$

A partir de la electrostática clásica se sabe que el potencial eléctrico θ_σ producido por el continuo dieléctrico polarizado es igual al potencial eléctrico de una carga superficial aparente (ASC), distribuida sobre la superficie de la cavidad molecular. Esta carga superficial aparente es una distribución continua de carga caracterizada por la densidad de carga superficial, que varía de un punto a otro de la superficie de la cavidad. La superficie de la cavidad se divide en muchas regiones pequeñas y a la carga aparente Q_k se sitúa en la región k -ésima. Si r_k es el punto en el que está localizada Q_k , entonces el potencial eléctrico $\theta_\sigma(r)$ debido a la polarización del dieléctrico^[141] es:

$$\theta_\sigma(r) = \sum_K \frac{Q_k}{|r - r_K|} \quad (56)$$

La electrostática clásica da la siguiente expresión para las cargas aparentes:

$$Q_K = \left[\frac{(\epsilon_r - 1)}{4\pi\epsilon_r} \right] A_k \nabla \phi_{int}(r_k) n_k \quad (57)$$

donde A_k es el área de la región k -ésima, r_k es el punto en el que Q_k está localizada, $\nabla \phi_{int}(r_k)$ es el gradiente del potencial eléctrico con la cavidad evaluada en el límite cuando el punto r_k se aproxima y n_k es el vector unitario perpendicular a la superficie de la cavidad en r_k , apuntando hacia afuera de la misma. El potencial eléctrico en la cavidad es la suma de la contribución $\phi_{M,int}$ de la distribución de carga en la molécula de soluto M y la contribución $\phi_{\sigma,int}$ del dieléctrico polarizado^[142]:

$$\phi_{int} = \phi_{M,int} + \phi_{\sigma,int} \quad (58)$$

7.2.1 Método CPCM

PCM fue renombrado D-PCM (D estándar para dieléctrico) y distinguir esta de las dos reformulaciones sucesivas (CPCM). Como todos los miembros de la familia de PCM, es capaz de describir un número ilimitado de solutos, equipado con su propia cavidad y ASC, interactuando entre ellos a través del dieléctrico. De esta manera, CPCM permite una extensión del modelo básico para asociación-disociación de los fenómenos. La agrupación molecular puede dar cuenta de un desplazamiento continuo a partir de una sola cavidad para dos cavidades durante una disociación y la fusión de dos o más cavidades durante asociación. En paralelo, se permite una extensión a modelos en los que está compuesto el medio por un conjunto de regiones dieléctricas con diferente permitividad y constante dentro de cada región.

Para sistemas compuestos por regiones de constante de permitividad isotrópica (incluidos los sistemas compuestos de un solo disolvente isotrópico con cavidades múltiples), el vector de polarización está dado por la pendiente del potencial total $V(r)$ (incluyendo también que se derivan de cargas aparentes).

$$\vec{p}_i(\vec{r}) = -\frac{\epsilon_i - 1}{4\pi} \nabla \phi_i(\vec{r}) \quad (59)$$

donde ϵ_i es la constante dieléctrica de la región i . En el límite de dos regiones i y j , hay una distribución ASC dada por:

$$\sigma_{ij} = -(\vec{p}_j - \vec{p}_i) \cdot \vec{n}_{ij} \quad (60)$$

donde $\hat{i}_{ij}$ es el vector unitario en la superficie límite apuntando a partir de medio i a medio j . El modelo básico ASC es transformado en un sistema similar, con varios ASC que deben ser tratados todos en el mismo equilibrio.^[143]

7.3 Cálculo experimental de la constante dieléctrica del NaClO_4

En vista de no contar con un valor reportado, en la literatura, para la constante dieléctrica del $\text{NaClO}_{4(\text{ac})}$ a la concentración 4,3048(1) M, se procedió a utilizar los medios electroquímicos para la determinación de ésta, a través de la capacitancia de la solución. Esto se explica por la teoría de capacitancia de carga de un electrodo, cuando tenemos un potencial en el cual la carga no cruza la interface metal-solución. Esta interface se puede analizar como si fuese un condensador eléctrico. (ver figura 7.1)

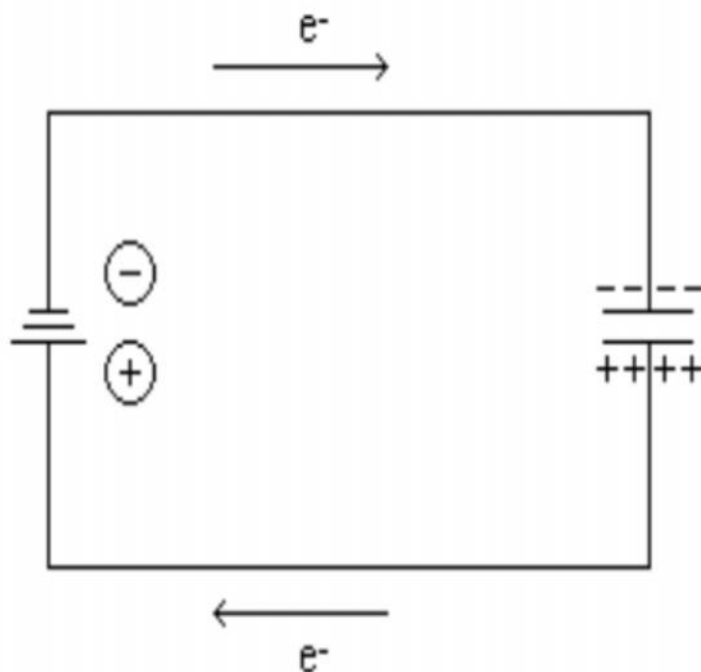


Figura 7.1: Esquema de un condensador eléctrico^[144]

$$C = \frac{q}{E} \quad (61)$$

donde q es la carga en coulombios (coul), E es el potencial en voltios (vol) y por último C es la capacitancia en faradio (F). Normalmente C_d (la capacitancia de la doble capa en una interfase Hg/K+/Cl-) es una función del potencial. Se puede utilizar un valor promedio de C_d para un intervalo de potencial, obteniendo buenos resultados en el ajuste al modelo de circuitos RC.^[145]

7.3.1 Métodos electroquímicos de perturbación^[146]

- a) **Salto de potencial:** el resultado de aplicar un salto de potencial a un IPE (Ideal polarized electrode, por sus siglas en inglés) es similar a resolver el problema para un circuito RC.

$$i = \frac{E}{R_s} e^{-\frac{t}{R_s C_d}} \quad (62)$$

esta ecuación resulta de la ecuación general para la carga q , en un condensador cuando se le aplica un potencial donde no hay cruce, E_C

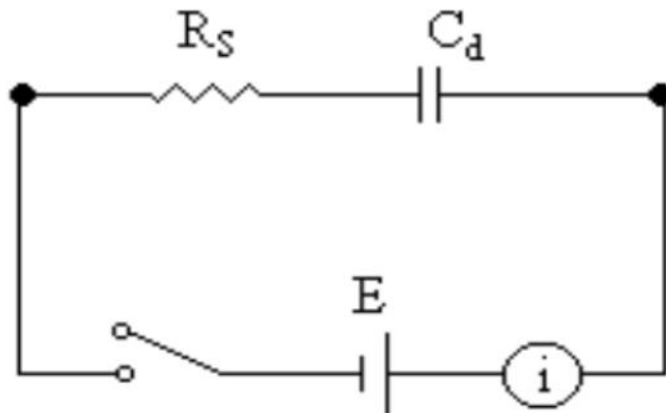


Figura 7.2: Esquema de un salto de potencial de un circuito RC^[147]

y con ecuación 63

$$q = C_d E_c \quad (63)$$

teniendo en cuenta que el potencial total es igual a:

$$E = E_R + E_C = iR_s + \frac{q}{C_d} \quad (64)$$

y como

$$i = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (65)$$

tenemos:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{-q}{R_s C_d} + \frac{E}{R_s} \quad (66)$$

Si asumimos que inicialmente el condensador está descargado ($q = 0$ a $t = 0$)

$$q = EC_d \left[1 - e^{\frac{-t}{R_s C_d}} \right] \quad (67)$$

Se obtiene una respuesta del sistema, como la muestra la figura 7.3,

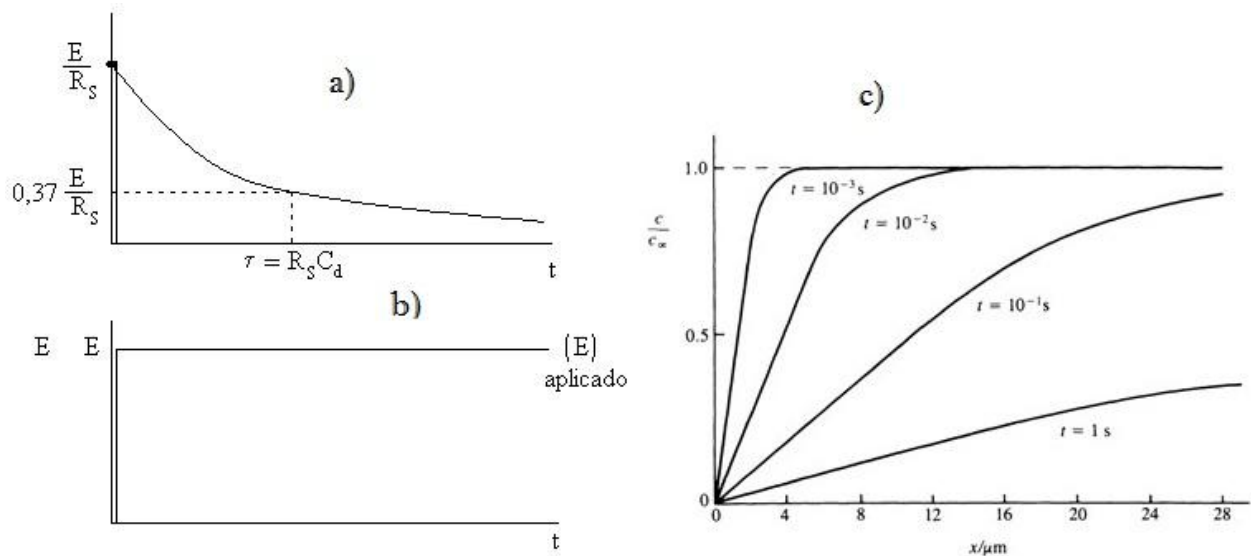


Figura 7.3: (a) transitorio de corriente (i vs. t) resultante para un salto de potencial, (b) salto de potencial y (c) relación de concentración con respecto a la distancia del electrodo para $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

b) **Salto de corriente:** donde el circuito RC es cargado por una corriente constante i (figura 7.4),

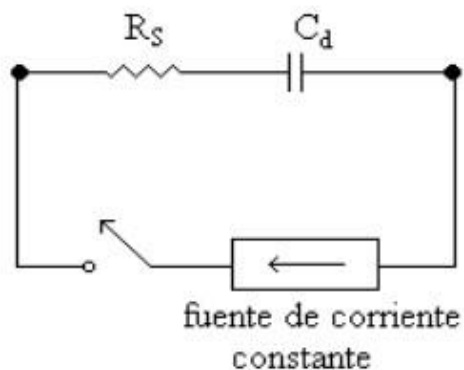


Figura 7.4: Salto experimental de corriente para un circuito RC.

entonces a partir de la ecuación (64) se puede definir q con la ecuación (68) y como i es constante

$$q = \int i dt \quad (68)$$

$$\begin{array}{lll} t = 0 & c_0 = c_\infty & (\text{sin reacción electroquímica}) \\ t \geq 0 & \lim_{x \rightarrow \infty} c = c_\infty & (\text{seno de la solución}) \\ t > 0 & x = 0 & i = nFAD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_0 \end{array}$$

$$E = iR_s + \frac{i}{C_d} \int_0^t dt \quad (69)$$

$$E = i \left(R_s + \frac{t}{C_d} \right) \quad (70)$$

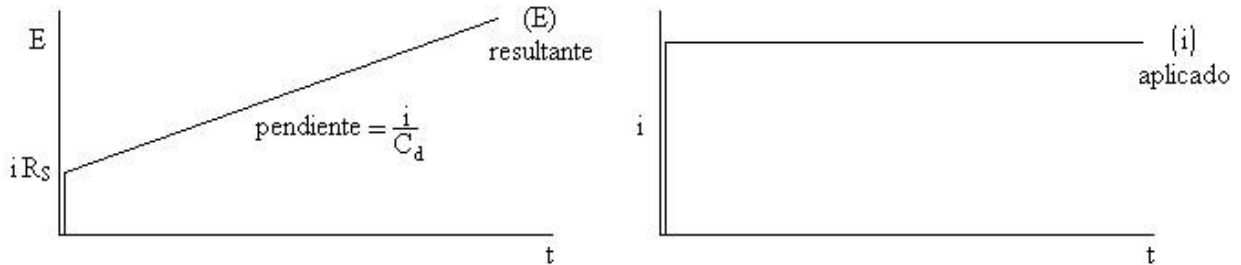


Figura 7.5: respuesta experimental para un salto de corriente en un circuito RC.

- c) **Rampa de potencial:** el potencial varía linealmente con el tiempo desde un valor E_i a una velocidad v (Volt/s).

$$E = E_i + vt \quad (71)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (64)

$$E_i + vt = R_s \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C_d} \quad (72)$$

con valores de $q = 0$ a $t = 0$. Resulta:

$$i = vC_d + \left[\left(\frac{E_i}{R_s} - vC_d \right) e^{(-t/R_s C_d)} \right] \quad (73)$$

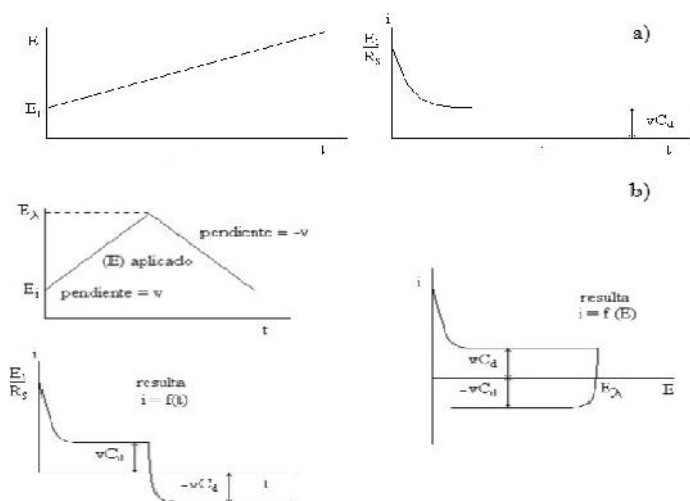


Figura 7.6: (a) Respuesta experimental para una rampa de potencial en un circuito RC, (b) respuesta experimental para un cambio en el sentido de la velocidad de barrido de potencial lineal, aplicado sobre un circuito RC.

como resultado los gráficos anteriores la capacitancia permitió obtener la constante dieléctrica del medio iónico utilizado por las investigadoras *Carell B* y *Olin*^[148,149] en 1962, al realizar una serie de medidas a una solución de perclorato de sodio $\text{NaClO}_{4(\text{ac})}$ 4,3048(1) de concentración. El medio iónico se modeló a través de su constante en el cálculo computacional utilizado para la determinación de los valores de funciones de estado termodinámico, que estas investigadoras reportaron para algunas de las especies que se estudiaron también en esta pequeña contribución^[150].

Capítulo 8

Objetivos generales y específicos

8.1. Objetivo general

Determinar los parámetros termodinámicos ΔH , ΔS y ΔG , para los procesos de formación de los complejos de berilio divalente con fórmula empírica $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ y $[\text{Be}(\text{OH})_2]$. Empleando la teoría de la funcional de la densidad (DFT), para el modelaje molecular, del medio acuoso iónico de la reacción de hidrólisis con el método CPCM. Comparar con los valores experimentales obtenidos a través de técnicas calorimétricas y potenciométricas.

8.2. Objetivos específicos

- 1) Realizar la construcción de los modelos estructurales de las diferentes especies o complejos de berilio divalente en estudio.
- 2) Llevar a cabo la optimización de las diferentes geometrías de las especies o complejos de berilio divalente en estudio.
- 3) Proponer una metodología que permita estimar los valores más próximos y confiables a los valores experimentales, obtenidos por técnicas de calorimetría y potenciometría, que reduzca los tiempos de cálculo.
- 4) Optimizar las estructuras de los complejos en estudio, utilizando el método DFT.
- 5) Simulación del medio de reacción empleando constantes dieléctricas distintas a la de agua, mediante el uso del método CPCM.
- 6) Visualización y construcción de las estructuras de los complejos de berilio divalentes usando la interface gráfica Gaussview 5.0.

- 7) Obtención de los parámetros termodinámicos, mediante los métodos presentes en el programa de cálculo Gaussian 09.
- 8) Manejo eficiente de la teoría relacionada con la aplicación del funcional B3LYP, a fin de obtener una buena correlación electrónica.
- 9) Formular estructuras o geometrías de las especies en estudio, que se encuentren en consonancia con los datos obtenidos teóricamente y observaciones experimentales.
- 10) Aplicación de fundamentos teóricos para la descripción atómica de los elementos químicos involucrados, a través de la elección de conjuntos base como 6-31++G⁺⁺ (2d,2p), de valencia separada, polarizada y difusa.
- 11) Aplicación del método cálculo de frecuencias, presente en Gaussian 09 para la determinación de parámetros termodinámicos (ΔH , ΔS , y ΔG) de las reacciones de formación de los complejos en estudio.
- 12) Presentar estructuras para las especies complejas que permitan la descripción del proceso de su formación en medios de reacción con constantes dieléctricas $\epsilon = 74,9$, para el modelado por CPCM del entorno ya estudiado, por DFT a través del software Gaussian 09.

Capítulo 9

Metodología

9.1. Parámetros geométricos

9.1.1 Construcción o modelado de las estructuras $\text{Be}(\text{OH})_2$, $[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$

- I. Se construyeron las estructuras para los complejos de Berilio $\text{Be}^{(2+)}$ en estudio, por medio de la interface gráfica **GaussView 05**, como preparación de los “*input*” o datos de entrada de cada estructura al programa **Gaussian 09**.
- II. Por otra parte, se realizó la construcción de la estructura del H_2O , (como referencia del trabajo de *Martínez E.R*), de los iones Be^{+2} y H^+ , por medio de la interface gráfica **GaussView 05**, como partes de las especies químicas involucradas en la reacción de formación de los complejos en estudio (ver tabla 1.1). Como preparación de los “*input*” o datos de entrada de cada estructura al programa **Gaussian 09**
- III. Por último se realizó el modelaje o de la molécula de trímero de berilio $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ con seis (6) moléculas de (H_2O) , por medio de la interface gráfica **GaussView 05**.

9.2. Optimización

9.2.1 Fase Gas

- I. Se realizó el proceso de optimización de las especies H_2O , Be^{+2} , y H^+ , de cada reacción de formación de los complejos, según los criterios de convergencia correspondientes a cada reacción, como se estableció en los ítems posteriores.
- II. Posterior a la construcción de las estructuras, se procedió a la optimización (fase gas o vacío, $\epsilon=1$), por medio de *Gaussian 09*, a fin de hallar la mejor estructura probable de los complejos, producto de los cambios en la estructura de la molécula. Usualmente se produce cambios en su energía y otras propiedades; en sistemas grandes como estos, la energía potencial de superficie (PES) posee muchas dimensiones y con esto grados de libertad, generando superficies de energía con puntos correspondientes a la energía de estas estructuras. Un mínimo global corresponde a un punto de energía mínima donde se encuentra una estructura en equilibrio de baja energía cercana a las probables estructuras reales.
- III. Para la realización de este proceso de optimización, se aplicó el criterio de convergencia de 10^{-7} hartrees de energía, a través del comando ***tight***, para las estructuras hidróxido de berilio $[\text{Be}(\text{OH})_2]$, y el dímero de berilio $[(\text{Be}_2\text{OH})]^{3+}$; para el resto de las estructuras, específicamente para el trímero de berilio $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{+3}$ y el $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, el criterio de convergencia se modificó, con la utilización del comando ***LOOSE*** el cual permite que dicha convergencia se realice con parámetros de orden $\leq 10^{-6}$.

⁷ hartrees de energía, i.e., el cálculo se detiene, cuando la diferencia entre dos iteraciones sea igual o menor a $\leq 10^{-7}$ hartrees de energía. Adicional a esto, una mejor representación del sistema se utilizó la base **6-31++G**** y el funcional de densidad **B3LYP** como método que permitió la correlación electrónica.

9.2.2 Fase condensada

- I. Luego del proceso de optimización de las estructuras en fase gas, se procedió a la re-optimización de dichas estructuras en fase condensada o medio acuoso (Agua, $\epsilon = 78.3553^{[151]}$), para esto se utilizó el método CPCM a través del comando SCRF (Self consistent reaction field, por sus siglas en inglés) = (cpcm,solvent=wáter), para la modelación del medio de reacción, para lo que se mantuvo los parámetros para la representación del sistema, como fueron la base **6-31++G**** y el funcional de densidad **B3LYP** método que permitió la correlación electrónica.

- II. Para la realización de este proceso de re-optimización, se aplicó el criterio de convergencia de 10^{-7} hartrees de energía, a través del comando **tight**, para las estructuras hidróxido de berilio $[\text{Be}(\text{OH})_2]$, y el dímero de berilio $[(\text{Be}_2\text{OH})]^{3+}$; para el resto de las estructuras, específicamente para el trímero de berilio $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{+3}$ y el $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, donde el criterio de convergencia se modificó, con la utilización del comando **LOOSE** el cual permite que dicha convergencia se realice con valores de orden $\leq 10^{-7}$ hartrees de energía, i.e., el cálculo se detiene, cuando la diferencia entre dos iteraciones sea igual o menor a $\leq 10^{-7}$ hartrees de energía. Adicional a esto, una mejor representación del sistema se utilizó la base **6-31++G**** y el funcional de densidad **B3LYP** como método que permitió la correlación electrónica.

- III. Por último se aplicó el proceso de re-optimización de las especies H_2O , Be^{+2} , y H^+ de la fase gas, de cada reacción de formación de los complejos, según los criterios de convergencia correspondientes a cada uno de los proceso de formación presentes en la tabla 1.1.

9.2.3 Disolución electrolítica NaClO_4

9.2.3.1 Parte experimental: **Preparación de la disolución de NaClO_4**

- I. Se pesaron 4,3048(1) g de $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ al 98 % de pureza, esta fue disuelta en 10 ml de agua destilada y trasvasada a un balón aforado de 10 ml, dando como producto una disolución de concentración 3,0648(1) M, que se utilizó para la medición de su constante dieléctrica (ϵ)
- II. Se determinó los valores de potencial en función del tiempo (Volt/s) de la disolución de NaClO_4 , utilizando un galvanómetro de marca EG & G Princeton Applied Research Modelo 362, un electrodo de hilo de platino, propiedad del **Centro de Equilibrios en Solución** y un software que permitió medir las variaciones de potencial con el tiempo similar a un circuito RC, aplicando la teoría de **Rampa de potencial**, programa diseñado por el Profesor **Daniel Martínez**.
- III. Se calculó los parámetros geométricos del electrodo a través de la ecuación 74, utilizando el valor de la constante dieléctrica del agua ($\epsilon=78.3553$)

$$\frac{d}{A} = \frac{\kappa \cdot \epsilon}{C} \quad (74)$$
- IV. Por último se procedió a la determinación de la constante dieléctrica [$\epsilon=74,9(5)$], despejando la ecuación (74) anterior

9.2.3.2 Parte teórica: *Optimización con el medio iónico (NaClO₄)*

- I. Una vez encontrada la geometría del estado fundamental de las estructuras probables involucradas en la formación de cada uno del complejo en estudio con la respectiva optimización en las distintas fases descritas anteriormente.
- II. Se procedió a la optimización, de las especies involucrada en las reacciones de formación de los complejos en estudio, en disolución de NaClO₄, utilizando para ello el valor de la constante dieléctrica para el agua ($\epsilon = 78,5666$), y el valor respectivo de la constante dieléctrica de la disolución de NaClO₄ [$\epsilon = 74,9(5)$].
- III. Durante el proceso de optimización fue utilizando el método de campo de reacción auto-consistente (**SCRF**) y el modelo del medio continuo polarizable (**CPCM**), para la identificación y modelado del medio disolvente (medio presente en los trabajos experimentales que motivaron esta tesis); adicional, para una mejor representación del sistema se utilizó la base **6-31++G**** y el funcional de densidad **B3LYP** como método que permitió la correlación electrónica.

9.3. Cálculo de los parámetros termoquímicos

- I. Una vez optimizada la geometría de las estructuras tanto en fase gaseosa como en fase condensada y en medio iónico (NaClO₄), se realizó el estudio de cálculo de frecuencia, a través del comando **Freq**, el método **DFT/B3LYP** y **CPCM=SCRF** (que permite la descripción del medio condensado e iónico), a fin de obtener los valores de **ΔG** , **ΔH** , y **ΔS** de cada una de las especies en estudio.
- II. Para los cálculos de frecuencia en medio iónico, se partió de la estructura optimizada en fase gas, y condensadas, así como en medio iónico; se procedió a realizar los cálculos de frecuencia empleando el método **CPCM** y el modelo

SCRF, tomando como valor de la constante dieléctrica del $\text{NaClO}_{4(\text{ac})}$ el $\epsilon=74,9(5)$ de la disolución acuosa 3,0648(1) M, para la obtención de los valores para las funciones de estado termodinámicas.

9.4. Esquema metodológico

Diseño de las estructuras: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, con la interface gráfica Gaussview 5.0



Configuración del sistema para el proceso de optimización en el vacío con la base: 6-31++G** y funcional híbrido B3LYP



Determinación de los parámetros termodinámicos por medio de la técnica cálculo de frecuencia



Configuración del sistema para el proceso de optimización en agua con la base: 6-31++G** y funcional híbrido B3LYP



Determinación de los parámetros termodinámicos por medio de la técnica cálculo de frecuencia



Configuración del sistema para el proceso de optimización en medio iónico con el método CPCM y la $\epsilon=74,9(5)$



Determinación de los parámetros termodinámicos por medio de la técnica cálculo de frecuencia



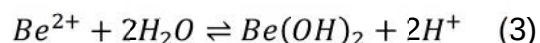
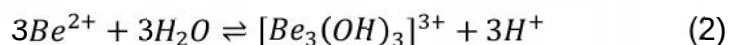
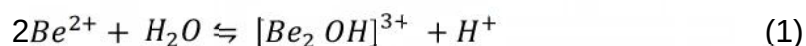
Tabulación de resultados y comparación de resultados

Capítulo 10

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

10.1. Parámetros geométricos

La importancia de realizar una optimización de geometría persigue la obtención de resultados que modelen las estructuras lo más cercano a la realidad. El presente estudio está orientado a utilizar los paquetes computacionales, como **Gaussian 09**, para la determinación de parámetros termoquímicos (ΔH , ΔG , ΔS) producto de la formación de los complejos $[\text{Be}(\text{OH})_2]$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, y $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$ como lo muestran las reacciones (1,2,y 3) de formación de estos compuestos.



pero al lograr buena optimización estructural para las moléculas de estos complejos, se determinaron distancias y ángulos de enlaces por medio de la interface gráfica Gaussview 05, valores que fueron comparados con los reportados en la literatura. Para lograr buenos resultados se estableció una comparación cuantitativa, al reproducir los valores de la molécula de agua y el complejo de berilio $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, utilizando para ello como método, nivel cuántico y base, la empleada para nuestro estudio, el método DFT con el funcional B3LYP y la 6-31++G** (2d,2p); los resultados para el caso de la molécula de agua (H_2O) fueron comparados como se refleja en la siguiente tabla 10.1

Tabla 10.1 Comparación del resultado obtenido de cálculo de energía de optimización de la molécula de agua donde se incluyen (I) y no incluyen (nl) la correlación electrónica, con los reportados en la literatura.

Método	B3LYP 6- 31++G**(2d, 2p) (I)	^A BLYP/6- 31G** (I)	^B B3PW91/6- 31G** (I)	^C RHF/6- 31G(d) (nl)	^D Valores experimenta l de energía
Estructura	Energía				
H ₂ O	-76,4411325	- 76,39700	- 76,4400000	-76,0107470	-76,48000
Unidades	hartrees				

^A A.C. Scheiner, J. y J.W Andzelm J. Comput Chem **18**, 775 (1995).

^B A.C. Scheiner, J. y J.W Andzelm J. Comput Chem 18, 775 (1995).

^C Martinez E. "Estudio de complejos de berilio II con métodos ab-initio", Trabajo especial de grado, p. 33.(2001)

^D I. Levine, 2001. Química Cuántica, Phys, p.542 cap. 15.

esto permitió establecer la fiabilidad del método, al lograr buenas aproximaciones a valores reportados en la literatura, la baja diferencia de energía encontrada (- 0,0388675 hartrees) con respecto al valor experimental reportado, lo representa la correlación electrónica establecida por el método utilizado en este trabajo, que permite una mejor representación del sistema en estudio y de la estructura electrónica al proponer geometrías cercanas a las reales; la diferencia de los valores reportados por **Martínez E.**, ^[152] debido a la falta de correlación electrónica, pueden generar valores muy distanciados, y posibles desviaciones que no permitan caracterizar eficientemente a estos sistemas.

Por otro parte, la utilización de bases que no logren una buena descripción de orbitales moleculares, como los presentes en la tabla 10.1, a pesar de la correlación electrónica existente con estos funcionales puede ser objetos de desviaciones errores durante el modelado, por esto la base utilizada es la más idónea en nuestro cálculos; además esta teoría no ha alcanzado un punto que permite que se efectúe cálculos más precisos, lo que pueden dar lugar a una energía más baja que la energía del estado fundamental verdadero en algunas ocasiones. Adicionalmente se estableció la comparación para el caso de la molécula [Be₃(OH)₃(H₂O)₆]³⁺ estos resultados se contrapusieron con los obtenidos por **Cecconi F.** ^[153], por medio de técnica de difracción de rayos X, logrando medidas experimentales de distancias y ángulos de enlaces, como los valores reportados por **Martínez E**, lográndose excelentes correspondencias entre los valores reportados por estos autores y los obtenidos en este trabajo como lo muestran la tabla 10.2 y 10.3 , para una buena calibración del método a utilizar.

Tabla 10.2 Comparación de los valores de distancia de enlace de los complejos $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ y $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, calculadas con el método B3LYP/6-31++G** (2d,2p), con los valores obtenidos a través de los métodos RHF/6-31G(d) y la técnica experimental de distracción de rayos x para especies similares de trimero

Método	B3LYP/6-31++G** (2d,2p)	B3LYP/6-31++G** (2d,2p)	E _{RHF} /6-31G(d)	F ^a Disfracción de rayos X
Distancia de enlace	n-m	$[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$	$[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{picrato})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Be}_n\text{-O}_m$	1-1	1,54768	1,58614	1,600
	1-2	1,50397	1,58673	1,600
	2-1	1,53084	1,59051	1,600
	2-3	1,53013	1,58386	1,600
	3-3	1,45800	1,58669	1,711
	3-2	1,53215	1,58762	1,711
Unidades	Angstroms			

E- Resultados obtenidos por Martínez R., en su estudio sobre complejos de berilio (II) con cálculos ab-initio, publicados en el año 2001.

F- Estudio para el aislamiento del complejo de berilio $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{picrato})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, resultados obtenidos por Ceccconi F en 1997.

Tabla 10.3 Comparación de los valores de ángulos de enlace de los complejos $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ y $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, calculados con el método B3LYP/6-31++G** (2d,2p), con los valores obtenidos a través de los métodos RHF/6-31G(d) y la técnica experimental de distracción de rayos x para especies similares de trímero

Método	B3LYP/6-31++G** (2d,2p)	B3LYP/6-31++G** (2d,2p)	G ^G RHF/6-31G(d)	^H Disfracción de rayos X
Angulo	k - n - m	$[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$	$[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{picrato})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{O}_k\text{-Be}_n\text{-O}_m$	1-1-2	119,45939	110,07566	102,8(4)-115,7(5)
	1-2-3	119,01553	110,12995	102,8(4)-115,7(5)
	2-3-3	119,19095	110,38205	102,8(4)-115,7(5)
$\text{Be}_k\text{-O}_n\text{-Be}_m$	1-2-3	120,19292	125,24719	117,5(4)-128,0(4)
	1-1-2	129,35803	126,96815	117,5(4)-128,0(4)
	2-3-3	121,41904	128,95494	117,5(4)-128,0(4)
Unidades	Grados sexagesimal			

^H Resultados obtenidos por Martínez R., en su estudio sobre complejos de berilio (II) con cálculos ab-initio, publicados en el año 2001.

^G Estudio para el aislamiento del complejo de berilio $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{picrato})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, resultados obtenidos por Cecconi F en 1997.

Las distancias de enlace obtenida, presentan poca diferencia con respecto a los valores reportados para geometría parecidas propuestas por los autores **Cecconi F y Martínez E**, debemos hacer la observación que en la estructura de la primeras columnas, la molécula $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ su estructura no presenta interacción con moléculas de agua como se presenta en la especie $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, sino la influencia del medio solvente modelado, a través de la constante dieléctrica ($\epsilon=78,566$), disminuyendo así los efectos de puentes de hidrogeno y dipolo sobre la estructura de forma directa, causando variación de la distancia, producto por la influencia de seis moléculas de agua interactuando con la estructura cíclica como se muestra en la figura 10.1.

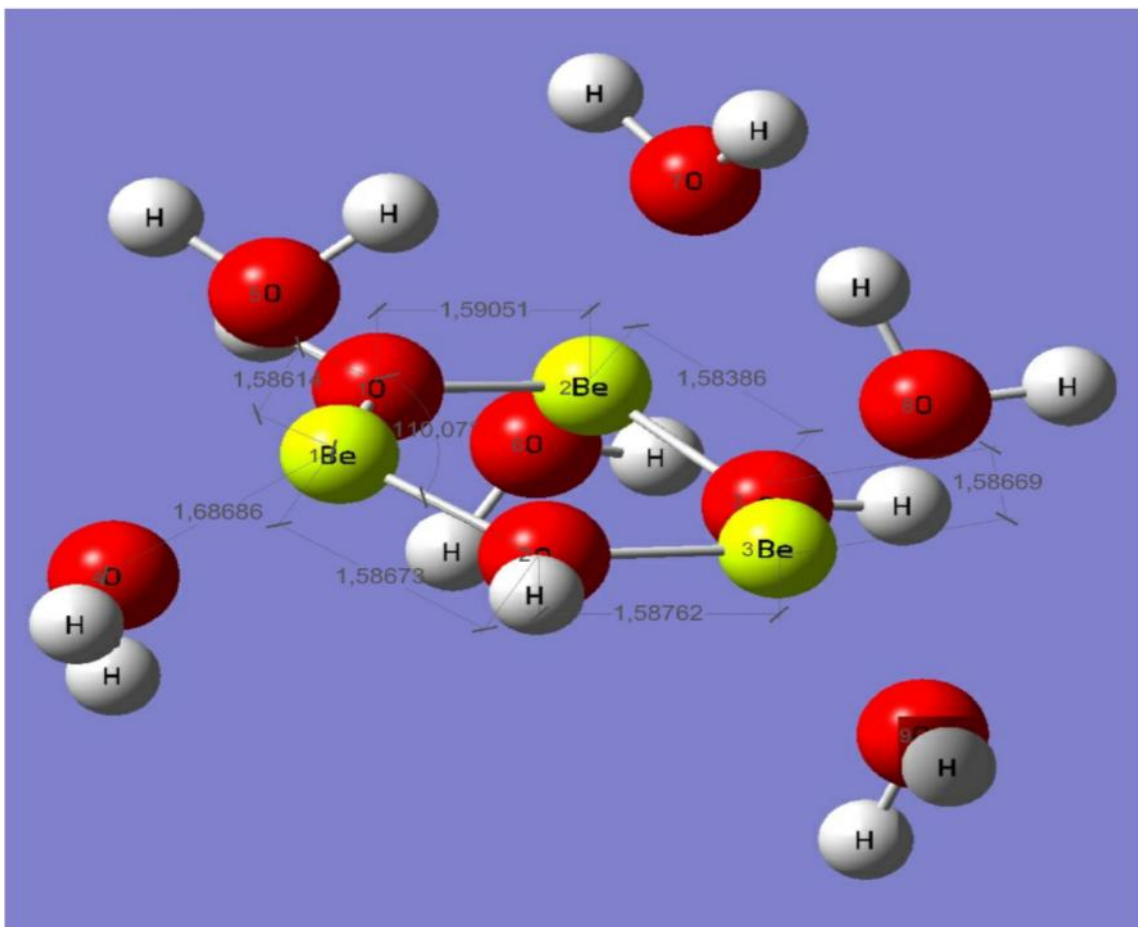


Figura 10.1 Estructura probable del Complejo $\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ interaccionando con seis (6) moléculas de agua

Adicional a lo anterior, la existencia de interacciones no enlazantes, ocasionan traslación más restringida que originan distorsión en la estructura, provocando configuraciones, específicamente tipo silla, lo que genera mayor estabilidad de la molécula, llevando a la misma, a un aumento de distancia de enlace, producto de la distorsión generadas por las moléculas de agua al alrededor, dando valores de distancias y ángulos de enlace cercanos a los valores de las estructuras de la sal de picrato usada como referencia experimental.

Aunque los valores anteriores permitieron comprobar la factibilidad del método, esto nos permitió proponer valores de distancias y ángulos de enlaces para la fase gas, fase condensada y la fase condensada con la sal NaClO_4 como medio iónico presente para el sistema en estudio, muy cercano al sistema real, a pesar de ser especies poco caracterizada por su complejo proceso de hidrolisis que depende del pH, como se aprecia en la figura 10.1

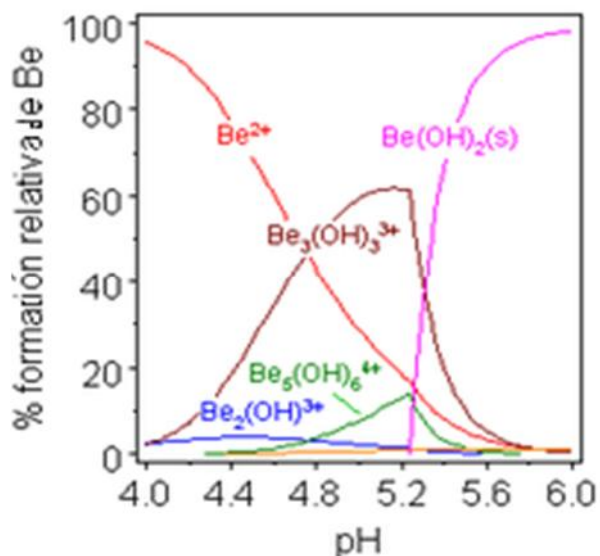


Figura 10.11 Formación relativa de especies de berilio (II), de su proceso de hidrolisis, en función del pH, donde se omite el ataque de las moléculas de H_2O al berilio.

Las distancias de enlaces obtenidos, que se aprecian en las tablas 10.4, 10.5, y 10.6, aproximaciones que permite información de las distintas dimensiones de las estructuras, en los distintos medios expuestos.

Tabla 10.4: Valores de distancia de enlace en fase gas para las complejos de berilio de estructuras: $\text{Be}(\text{OH})_2$ $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$ $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$. Calculadas con un nivel de B3LYP/6-31++G**(2d,2p)

Método	B3LYP/6-31++G**(2d,2p)			
Distancia de enlace	n-m	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$	$[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$
Be _n -O _m	1-2	1,4270	1,6218	1,5979
	1-4	1,4270	--	--
	1-5	--	--	1,5900
	3-1	--	1,6236	--
	3-2	--	--	1,6001
	3-4	--	--	1,5819
	6-4	--	--	1,6023
	6-5	--	--	1,5990
Unidades	angstroms			

Así como, la disposición espacial de los orbitales moleculares; al no poder complementar el estudio HOMO – LUMO de las especies en estudio, para describir los posibles enlaces estables, su energía y la topología de los enlace Be-O y O-H. Se contribuyó con los valores de distancia de enlace que muestran cómo varían estas distancias a medida que se pasó de un medio a otro, con el cambio de la constante dieléctrica (ϵ) para estas especie sin interacción con moléculas de agua, como lo muestran las figuras 10.2, 10.3, 10.4, 10.5,10.6,10.7,10.8,10.9 y 10.10. Apreciándose una diferencia con respecto a la especie $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ donde la influencia directa de las moléculas de agua ofrecen un efecto más pronunciado, que el modelado a través

de los valores de la lores de la constante dieléctrica (ϵ) del agua y el medio salino, como se observar en la tabla 10.1 y 10.2

Tabla 10.5: Valores de distancia de enlace en fase condensada para las complejos de berilio de estructuras: $\text{Be}(\text{OH})_2$ $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$ $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$. Calculadas con un nivel de B3LYP/6-31++G**(2d,2p) y modelado solvente con el medio CPCM.

Método	B3LYP/6-31++G**(2d,2p) / CPCM			
Distancia de enlace	n-m	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$	$[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$.
$\text{Be}_n\text{-O}_m$	1-1	1,4578	Lores 1,5220	1,5477
	1-2	1,4578	1,5220	1,4578
	2-1	--	--	1,5308
	2-3	--	--	1,5308
	3-2	--	--	1,4580
	3-3	--	--	1,5322
Unidades	angstroms			

donde la especie $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ presenta menores valores en comparación a los reportados con el método de difracción de rayos X, de lo cual podemos inferir que la falta de moléculas de agua pueden disminuir los valores de distancia en los tramos Be-OH, reportados en las tablas 10.4, 10.5, y 10.6, generando geometrías similares, como se observaron en los caso de la fase condensada y fase condensada con medio salino, donde no hubo cambio significativo en la angularidad, como se muestran en las tablas 10.7, 10.8, y 10.9, de las especies en estudio; ya que a diferencia de la fase gas donde las distancia son mayores y la movilidad de la molécula aumenta debido a los grados de libertad para orientarse o distorsionarse ocurren con mayor libertad, por la no prohibición de estos por interacción de alguna molécula. Lográndose una mejor aproximación de los valores obtenidos para la especie $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ con los experimentales reportados en la tabla 10.2 de la especie $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{picrato})_3]$

6H₂O para esta fase, permitiendo que los demás valores del resto de las especies sean buenas correlaciones, a pesar de que las medidas de las de las especies de la tabla 10.2, en su mayoría fueron realizadas

Tabla 10.6: Valores de distancia de enlace en fase condensada iónica, por la presencia de la sal NaClO₄, de los complejos de berilio de estructuras: Be(OH)₂ [Be₂OH]³⁺ [Be₃(OH)₃]³⁺. Calculadas con un nivel de B3LYP/6-31++G**(2d,2p) y modelado el medio solvente con el método CPCM y la constante dieléctrica $\epsilon=74,9(5)$

Método	B3LYP/6-31++G**(2d,2p)			
Distancia de enlace	n-m	Be(OH) ₂	[Be ₂ OH] ³⁺	[Be ₃ (OH) ₃] ³⁺
Be _n -O _m	1-1	1,4676	1,5040	1,5477
	1-2	1,4676	1,5040	1,5147
	2-1	--	--	1,5308
	2-3	--	--	1,5301
	3-2	--	--	1,4580
	3-3	--	--	1,5321
Unidades	angstroms			

modelando el medio acuoso, demostrándose así, que los valores obtenidos de la tabla 10.5 y 10.6 para la especie [Be₃(OH)₃]³⁺ el cual presenta valores por defecto como el resto de las especies bajo esta fase, por la supresión de las moléculas de agua provocando un acortamiento en la distancias Be-OH, con respecto a los reportados en la tabla 10.2. Modificando de esta manera los ángulos, de las tabla 10.7, 10.8 y 10.9 que difieren con los reportados en la tabla 10.3, específicamente la especie de referencia [Be₃(OH)₃]³⁺ igualmente como el resto de las especies de la tabla, arrojando valores por exceso, en los ángulos HO-Be-OH y los Be-O-Be, mostrándose significativamente en la tabla 10.8 y 10.9, donde la variación de la geometría no cambio a pesar de modelarse

Tabla 10.7: Valores de ángulos de enlace en fase gas para las complejos de berilio de estructuras: $\text{Be}(\text{OH})_2$ $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$ $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$. Calculadas con un nivel de B3LYP/6-31++G**(2d,2p)

Método	B3LYP/6-31++G**(2d,2p)			
Angulo de enlace	k-n-m	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$	$[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$
$\text{O}_k\text{-Be}_n\text{-O}_m$	2-3-4	--	--	108,9966
	4-1-2	180	--	--
	5-1-2	--	--	109,2798
	5-6-4	--	--	108,7123
$\text{Be}_k\text{-O}_n\text{-Be}_m$	1-5-6	--	--	129,8584
	2-1-3	--	146,6713	--
	3-2-1	--	--	129,5526
	6-4-3	--	--	130,5600
Unidades	grado sexagesimal			

sin la presencia de moléculas de agua y donde la sal (NaClO_4) como factor que disminuye la solvatación, influenciando el medio, afectando la estructura de la molécula, pero al no haber la presencia de moléculas de agua, origina valores alto o en exceso en los ángulos de las tablas 10.8 y 10.9.

Se debe mencionar que para seleccionar la estructura del estado fundamental, el valor de energía, producto de la optimización de la misma, fue el más bajo de dicha energía, arrojado por el cálculo cuando se alcanzó la convergencia con el nivel de teoría empleado; en este punto los parámetros de convergencia para especies como el trímero $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ fueron flexibilizados a través del comando **LOOSE**, como se

mencionó antes, esto permitió que los niveles de energía alcanzados por la estructura no sean valores bajos. Por esto las estructuras que se reportaron, presentaron valores relativamente altos energía al comparar estos valores con el resto de las estructuras, siendo la que se tomó como representativa del estado fundamental, aquella que presento bajas diferencias en los valores de distancias y ángulos de enlaces con los reportados presentes en las tablas mencionadas anteriormente.

Este factor del modelado con el comando **LOOSE**, a diferencia del comando **Tight**, establece criterios de convergencia de optimización a un tamaño de paso máximo de 0,01 au y una fuerza eficaz de 0,0017 RMS¹³, fue apropiado para la optimización inicial de la molécula grande $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ a diferencia del resto de las estructuras, usando el método DFT que están destinado a ser seguido por una optimización de plena convergencia utilizando el comando **Fine** por defecto, por lo que no se recomienda para su uso por sí mismo. La estructura $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, la cual no fue optimizada bajo ninguna influencias de moléculas de agua, únicamente bajo el medio solvente (agua) y medio iónico (NaClO_4) a través de los valores de sus constantes dieléctricas con el método CPCM, permitió la mejor caracterización de los complejos de berilio II, específicamente el de Hidróxido de este metal en equilibrio en solución, las cuales poseen poca referencia en la literatura.

Al comparar los resultados experimentales con aquellos obtenidos por este método, se puede apreciar como un modelo teórico permite explicar o caracterizar un sistema real, basándose sólo en el uso de un software de computación para reproducir la estructura del compuesto. Estos resultados como el modelo teórico son perfectamente aplicable a estructuras desconocidas con la finalidad de obtener descripciones estructurales.

¹³ RMS.- Raíz cuadrada media (RMS.- De sus siglas en inglés "Root Mid Square" (Raíz cuadrada media), este valor representa un nivel medio y constante de potencia que da un amplificador. Es un valor científicamente comprobable y se basa en una fórmula matemática, este valor representa un nivel medio y constante de potencia que da un amplificador. Es un valor científicamente comprobable y se basa en una fórmula matemática.

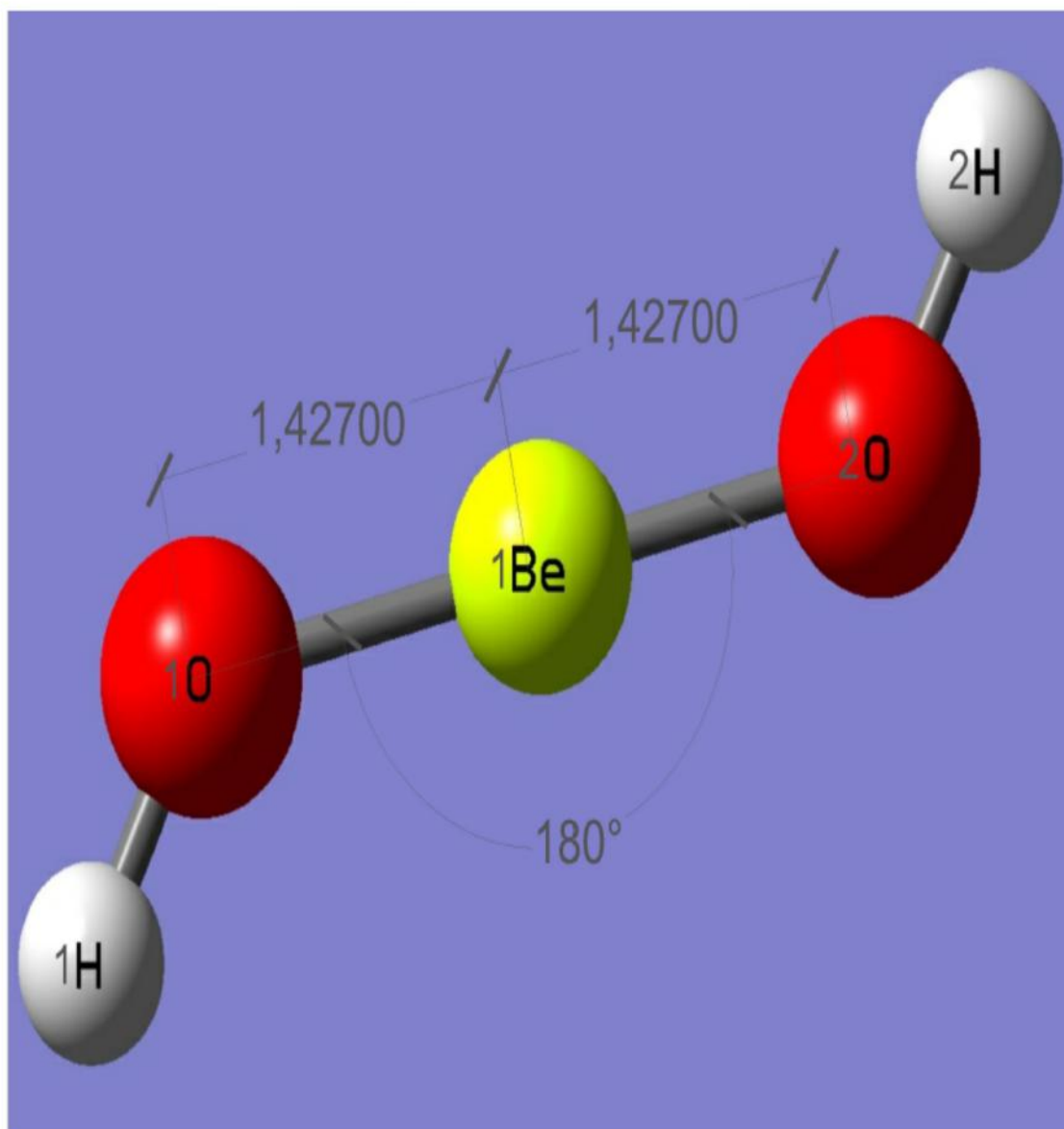


Figura 10.2 Estructura probable del Complejo $\text{Be}(\text{OH})_2$ en el vacío

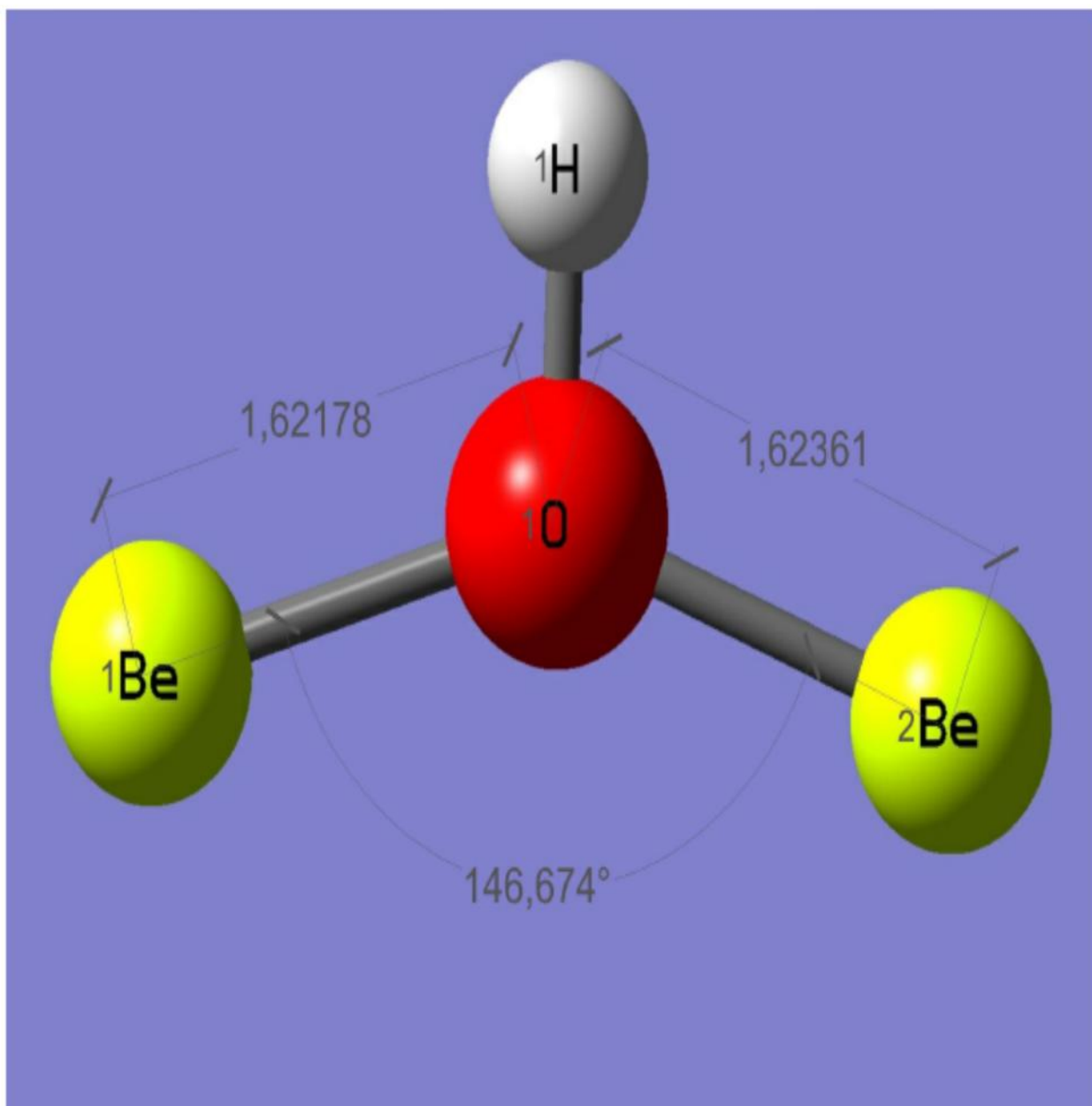


Figura 10.3 Estructura probable del Complejo $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$ en el vacío

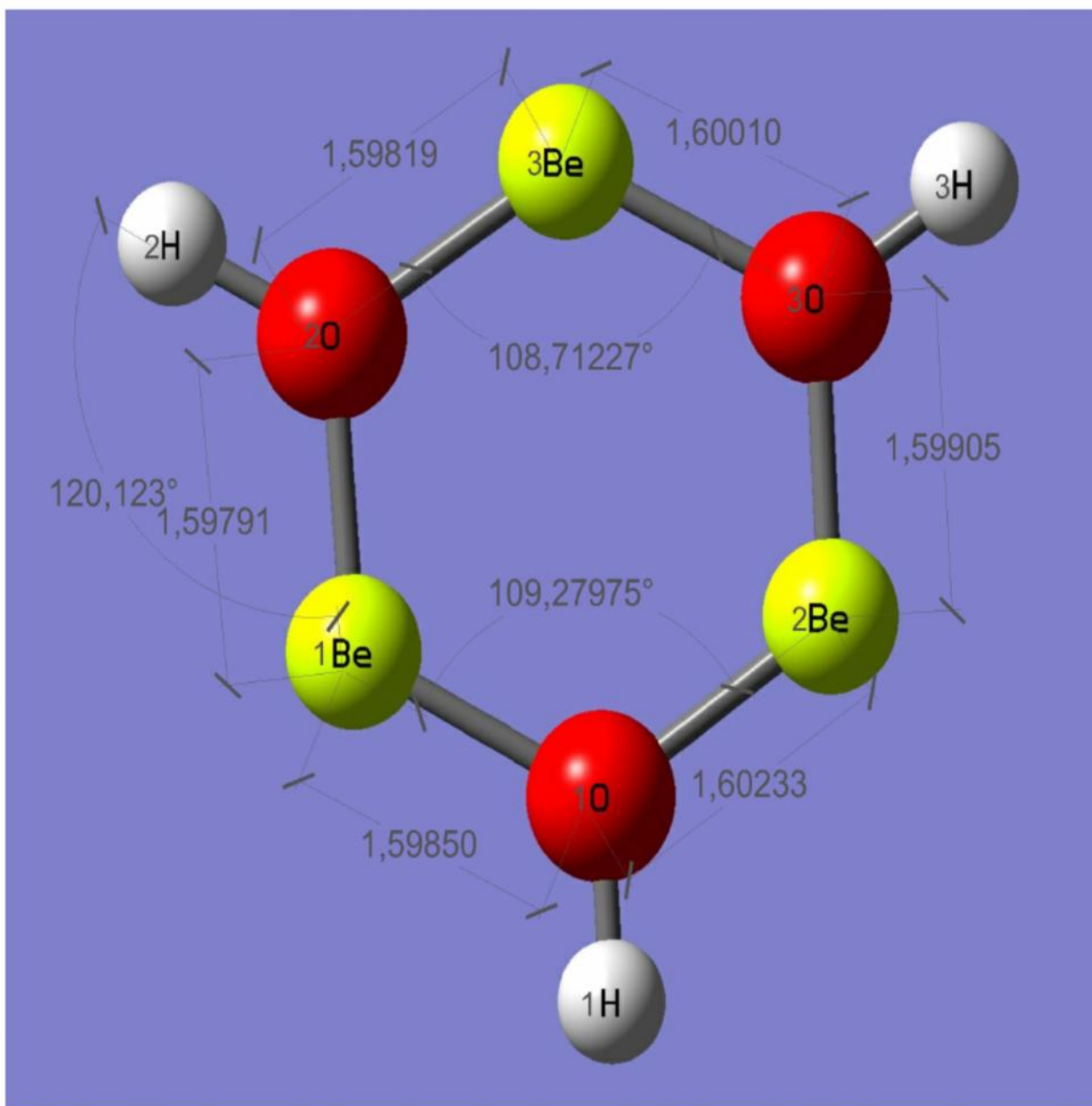


Figura 10.4 Estructura probable del Complejo $\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ en el vacío

Tabla 10.8: Valores de ángulos de enlace en fase condensada para las complejos de berilio de estructuras: $\text{Be}(\text{OH})_2$ $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$ $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$. Calculadas con un nivel de B3LYP/6-31++G**(2d,2p) y modelado del medio solvente con el método CPCM

Método	B3LYP/6-31++G**(2d,2p)			
Angulo de enlace	k-n-m	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$	$[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$.
$\text{O}_k\text{-Be}_n\text{-O}_m$	1-1-2	180	--	119,4594
	1-2-3	--	--	119,0155
	2-3-3	--	--	119,1910
$\text{Be}_k\text{-O}_n\text{-Be}_m$	1-1-2	--	127,9849	120,7223
	1-2-3	--	--	120,1929
	2-3-3	--	--	121,4190
Unidades	grado sexagesimal			

La gamma de información que se puede obtener de este software es muy extensa, desde parámetros termodinámicos, pasando por estudios de frecuencia hasta estados de transición posibles, se puede predecir si el compuesto es susceptible a modificaciones de su campo magnético (^1H -RMN). En nuestro caso el estudio sólo se limitó al análisis de la estructura y termoquímica de los compuestos para entonces establecer una comparación con datos experimentales. Dos importantes aspecto surgen del ion $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, por una parte, que la difracción de rayos X se realizó sobre una estructura cristalina y no sobre una solución; por la otra el cálculo se realizó in en el vacío, agua y medio iónico lo que solo permitirá hacer referencia a los valores reportados.

Esto nos demuestra que sería imposible para nosotros reproducir fielmente la realidad en estado sólido, pero aun así el modelo propuesto presenta una extraordinaria correspondencia con los datos experimentales. Por esta razón la referencia para afinar el método es primordial, ya que nos permitió tener una desviación poco significativa y llegar a predecir a través ella valores de ángulos y distancias, como se muestran en la tabla 10.5, 10.6, 10.7, 10.8 y 10.9 respectivamente.

Tabla 10.9: Valores de ángulos de enlace en fase condensada e iónica, por la presencia de la sal NaClO_4 , de los complejos de berilio de estructuras: $\text{Be}(\text{OH})_2$ $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$ $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$. Calculadas con un nivel de B3LYP/6-31++G**(2d,2p) y modelado del medio solvente con el método CPCM y la constante dieléctrica $\epsilon=74,9(5)$

Método	B3LYP/6-31++G**(2d,2p)			
Angulo de enlace	k-n-m	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$	$[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$
$\text{O}_k\text{-Be}_n\text{-O}_m$	1-1-2	180	--	119,4594
	1-2-3	--	--	119,0155
	2-3-3	--	--	119,1910
$\text{Be}_k\text{-O}_n\text{-Be}_m$	1-1-2	--	129,3580	120,7222
	1-2-3	--	--	120,1929
	2-3-3	--	--	121,4190
Unidades	grado sexagesimal			

Al ser corroborado con lo obtenido por la sal picrato, ver las dimensiones del método utilizado como lo muestra la tabla anterior, que a pesar haber utilizado el comando **Loose** para las condiciones de optimización el nivel de cálculo utilizado permite buenas aproximaciones y describe las propiedades electrónicas de la molécula, permitiendo predecir estructuras como las estudiadas para este trabajo.

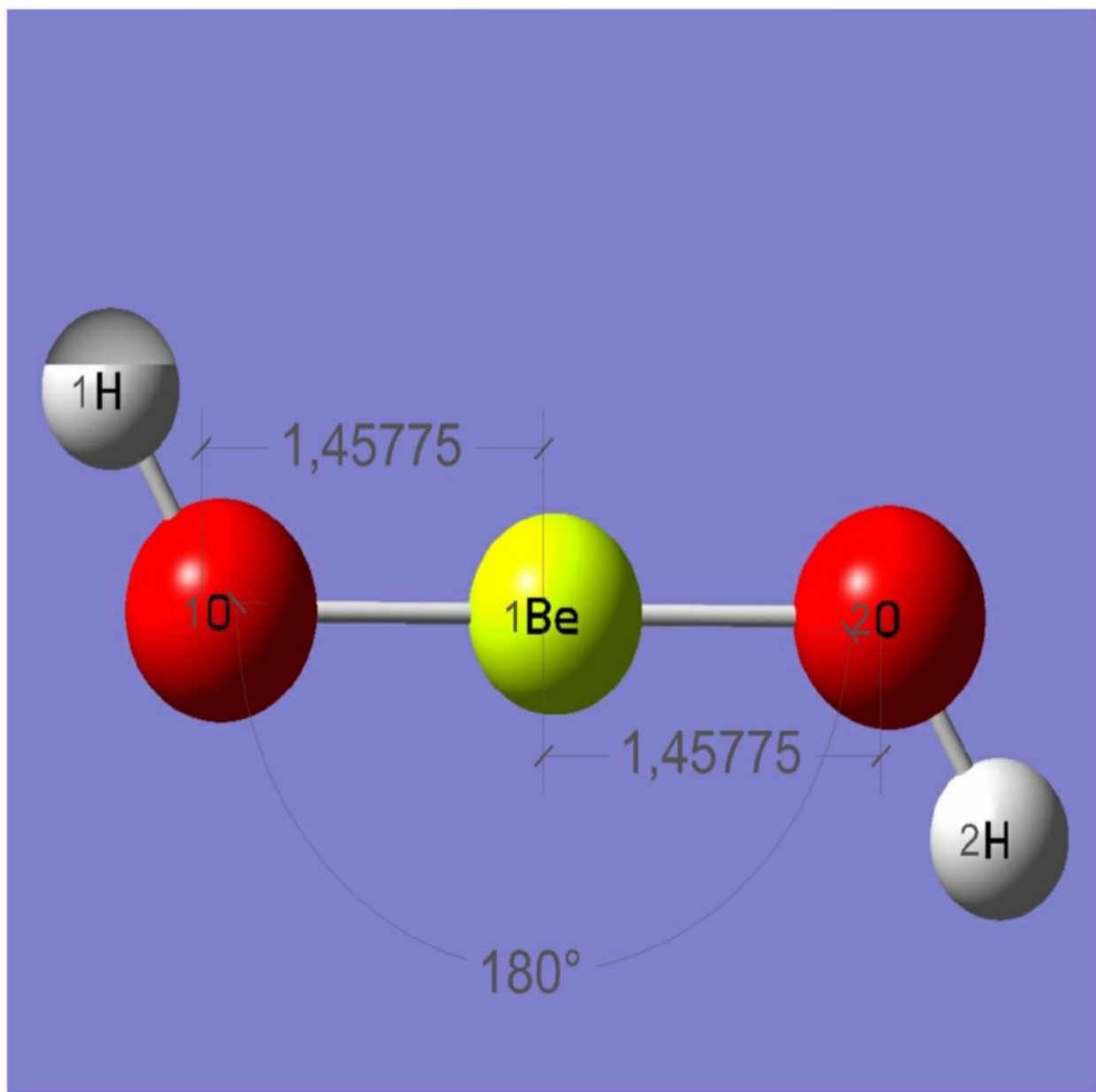


Figura 10.5 Estructura probable del Complejo $\text{Be}(\text{OH})_2$ en Agua

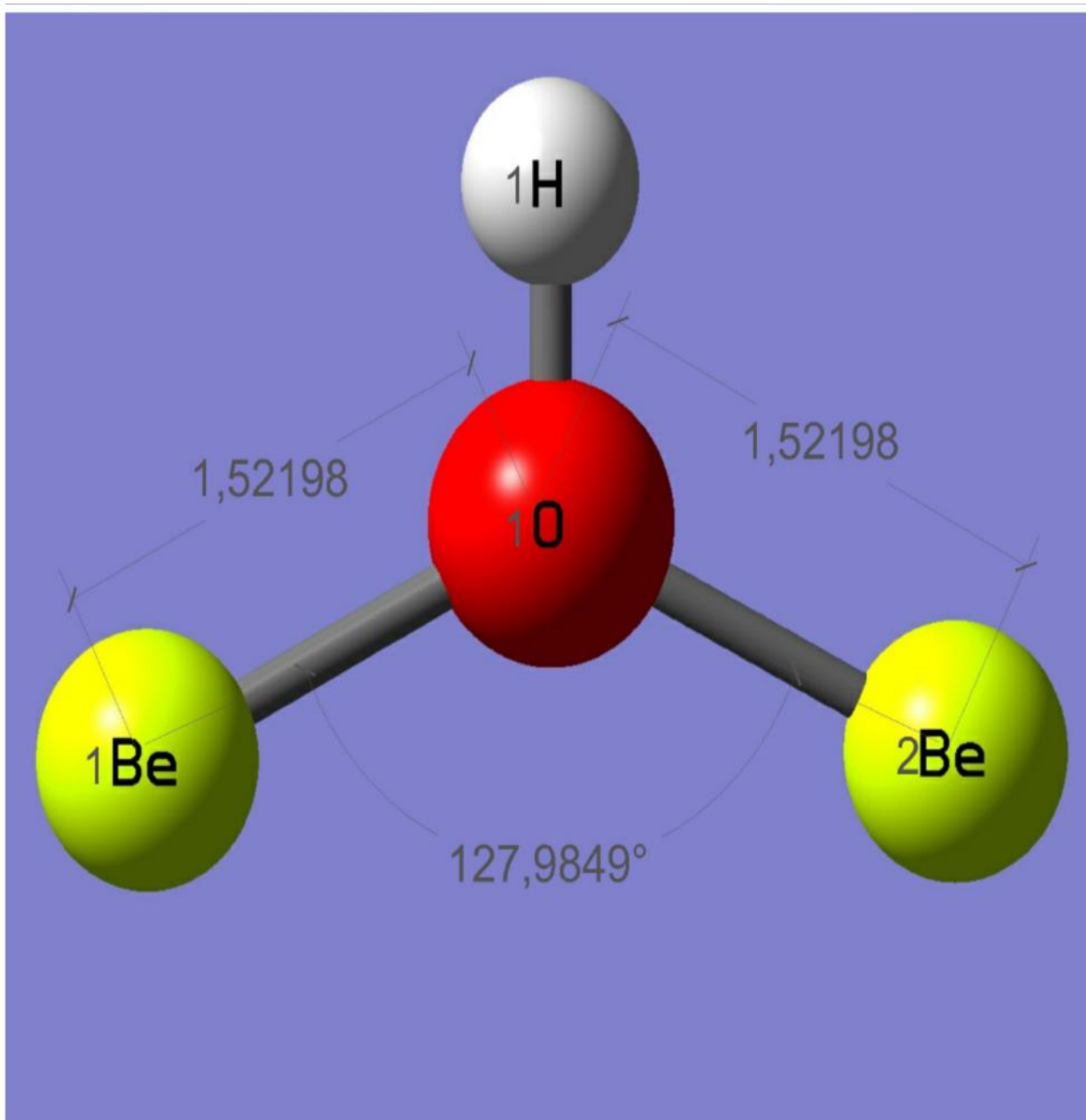


Figura 10.6 Estructura probable del Complejo $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$ en Agua

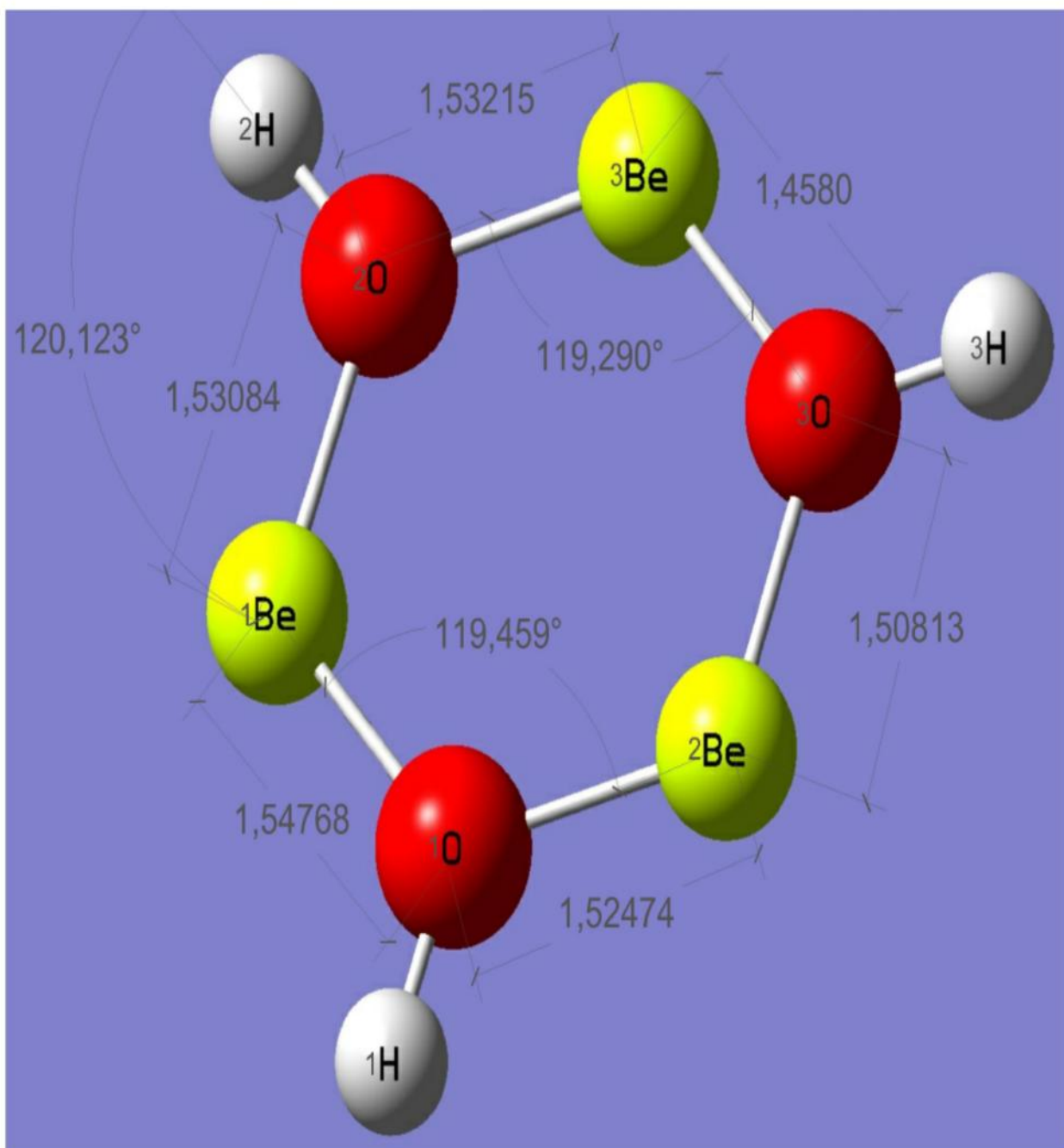


Figura 10.7 Estructura probable del Complejo $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ en Agua

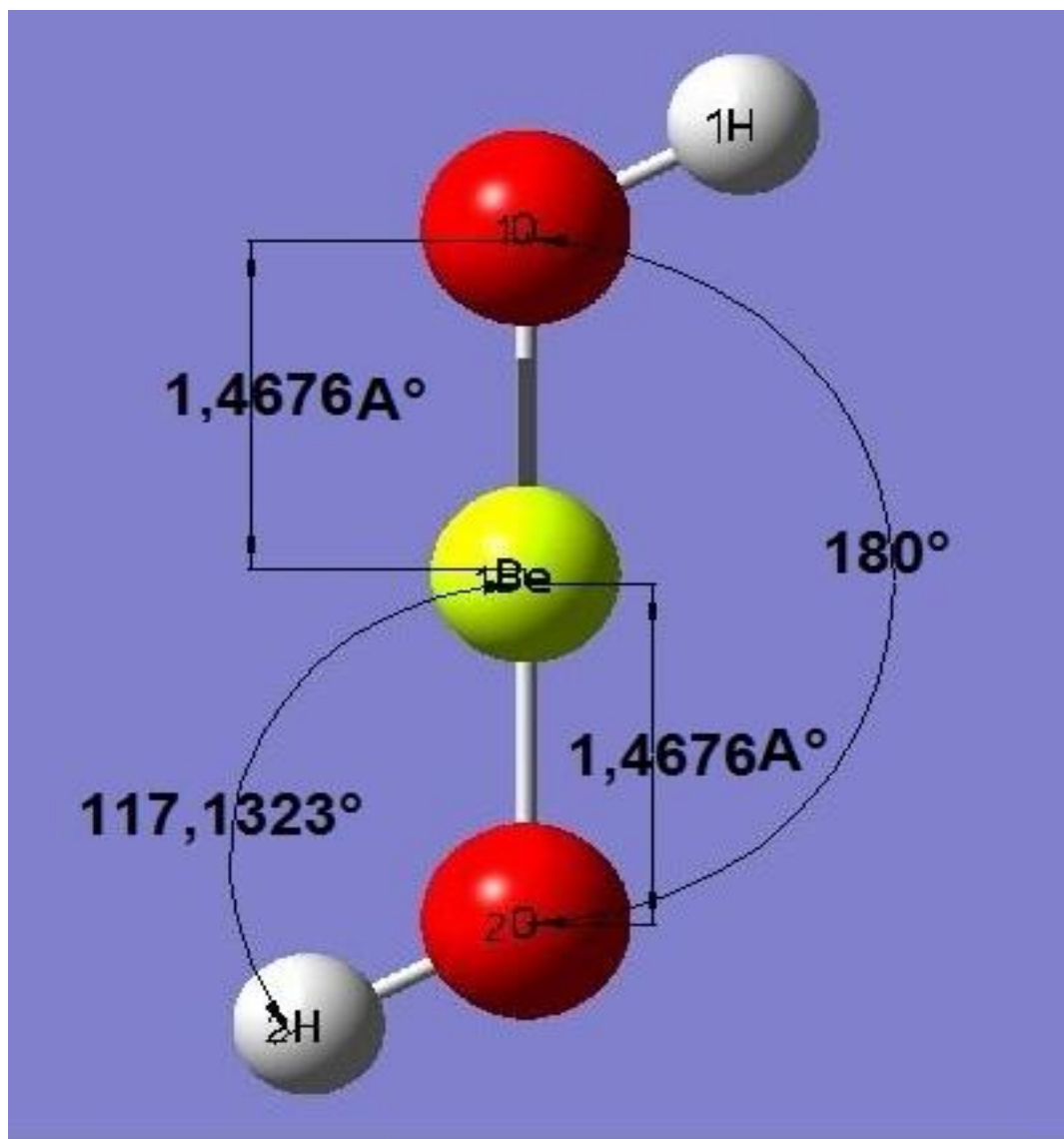


Figura 10.8 Estructura probable del Complejo $\text{Be}(\text{OH})_2$ en fase condensada y medio salino de NaClO_4 modelado con el método CPCM y la constante dieléctrica $\epsilon=74,9(5)$

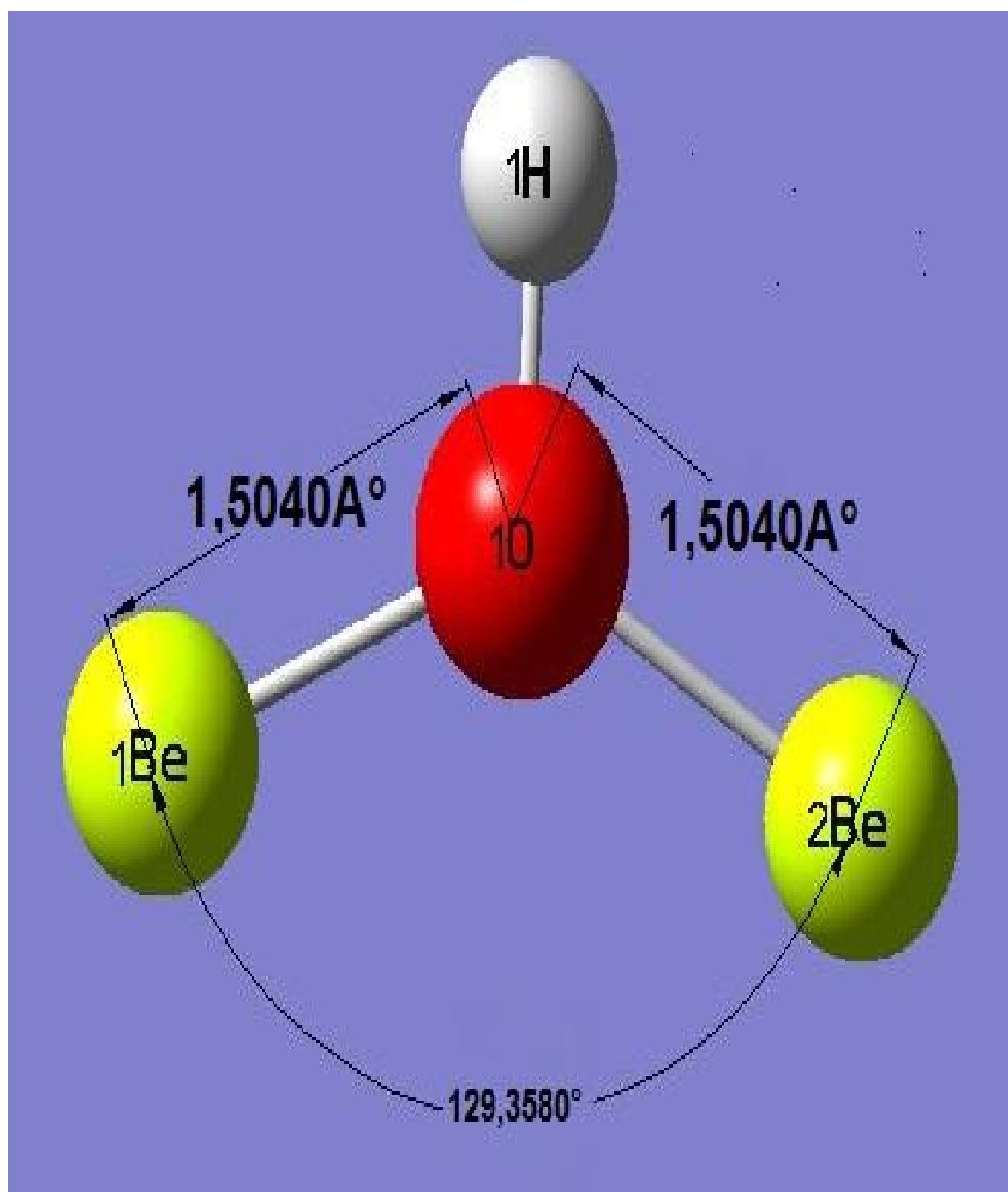


Figura 10.9 Estructura probable del Complejo $[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}$ en fase condensada y medio salino de NaClO_4 modelado con el método CPCM y la constante dieléctrica $\epsilon=74,9(5)$

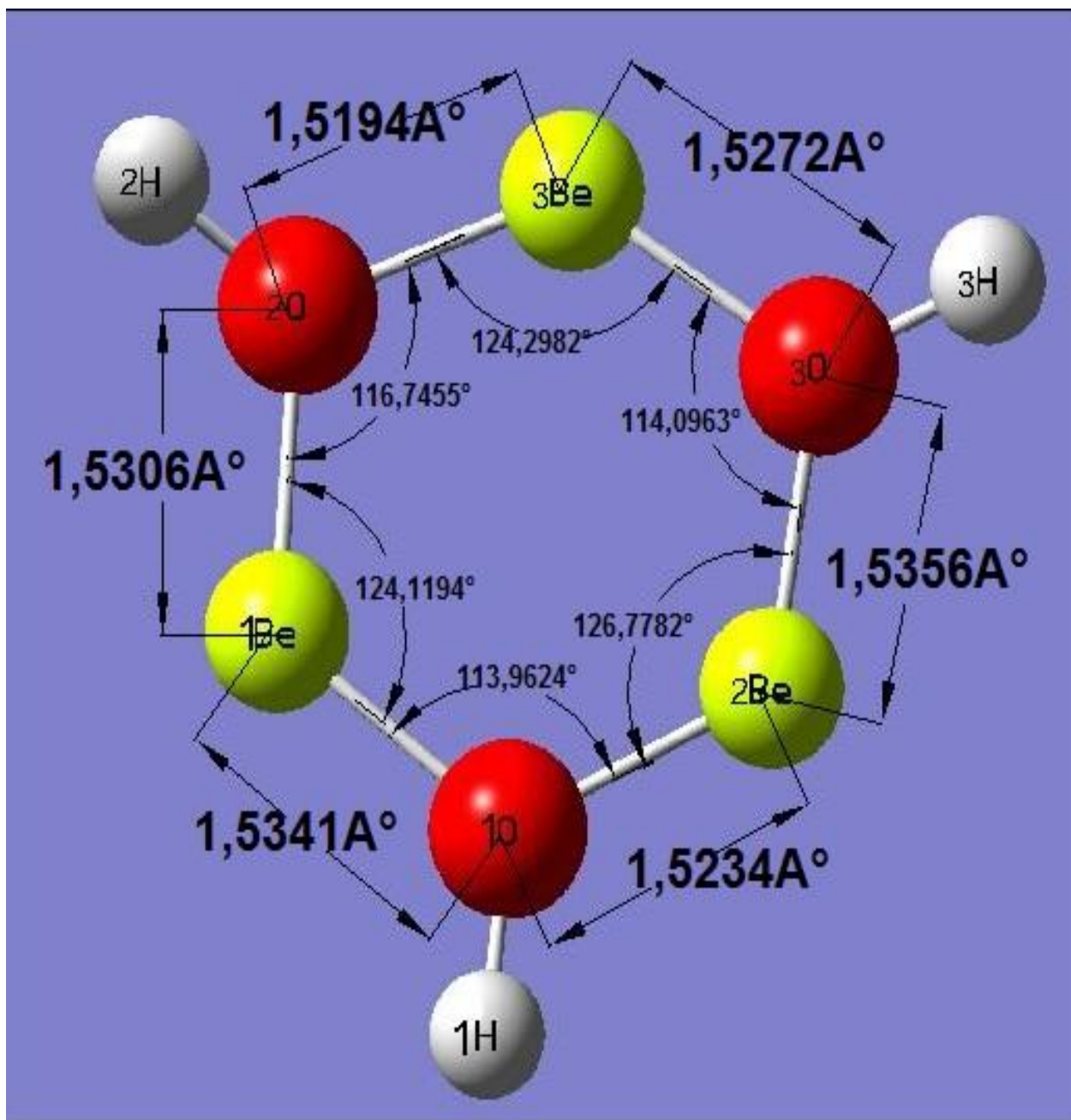
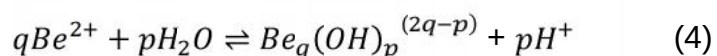


Figura 10.10 Estructura probable del Complejo $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ en fase condensada y medio salino de NaClO_4 modelado con el método CPCM y la constante dieléctrica $\epsilon=74,9(5)$

10.2. Parámetros termoquímicos

A continuación en las tablas 10.10, 10.11 y 10.12 se resumen los valores de las funciones de estado ΔH , ΔG , ΔS y constante de estabilidad (ver ecuación 75 y definición en el apéndice sección A-4), en las distintas fases empleadas, calculadas en la mayoría con la suite¹⁴ de programas Gaussian 09 y comparados estos resultados con los datos experimentales de la tabla 1.1, para todas las especies antes propuestas de la formación de cada complejo propuesto en las reacciones 1,2 y 3 o por la siguiente reacción general.



Información obtenida de los cálculos de frecuencia en fase gas, en fase condensada (disolvente H₂O) y suponiendo en medio iónico NaClO₄ 4,3048(1) M a través del valor de la constante dieléctrica $\epsilon = 74,9(5)$, valor indispensable para el modelado de éste, utilizado en el método CPCM. La estimación de la constante de equilibrio y/o de la formación ($-\ln \beta$) para cada especie de los complejos de berilio II formados. En la sección A-1 del apéndice, se muestran los valores del punto Zero, energía interna, entropía y energía libre de Gibbs, para cada especie en fase gas, condensada (agua) y en medio iónico NaClO₄ 4,3048(1) M, necesarios para el cálculo de las constantes de estabilidad reportadas en las tablas anteriormente mencionadas.

$$\Delta G_{pq} = -RT \ln \beta_{pq} \quad (75)$$

En la tabla 10.12 se reportan todos los valores de las funciones estados termodinámicas, además de la constante de estabilidad (ver ecuación 76), obtenidas

¹⁴ Paquete o Suite de programas, en informática, una suite es un conjunto de aplicaciones y herramientas de software incluidas en un sólo paquete y que, por lo general, comparten un aspecto similar y se integran entre sí. <http://www.alegsa.com.ar/Dic/suite.php#sthash.AArsqxny.dpuf>

para el estudio de la formación de los complejos de berilo II en medio iónico y comparados con los reportados por *Carell B* y *Olin A*^[54].

$$\Delta G_{pqr} \approx -1,3642 \log \beta_{pqr} \text{ Kcal/mol} \quad (76)$$

Se observan bajas desviaciones con el método B3LYP y el conjunto base utilizado 6-31++G**, que se ajustan más que todo a la utilización de comandos que flexibilizaron los procesos de optimización en este medio y otros. Se cree que los valores probables de la constante dieléctrica del NaClO_{4ac}, no son con exactitud los reportados en este trabajo, pero a pesar de esto los datos obtenidos son muy próximos a los reportados, con porcentajes, para el caso del dímero de berilio [Be₂OH]³⁺, al comparar las entalpías de un 89,54 %, del trímero de un 60,08% de proximidad al valor reportado. Como vemos esta disminución en el porcentaje, específicamente del trímero se debe a la utilización de comandos que disminuyeron los requisitos de optimización para lograr geometría

Por último los valores de ΔG que nos permiten determinar la espontaneidad de las reacciones, estos valores tanto en esta tabla como en las 10.10 y 10.11 de esta función de estado tienden a ser ΔG menor que cero. El cambio de signo al pasar de un estado gas a uno condensado, debido a las distintas restricciones de modos vibraciones y traslacionales con interacción de la molécula con éste disminuye, y a su vez determina los cambios de energía en el curso de la reacción de estos compuestos. Como se puede observar en el vacío la mayoría de ellos tiende a formarse sin problemas, pero el Be(OH)₂ al pasar a fase condensada los valores de constante y energía libre expresan que la reacción es poco espontánea y al agregarle la sal como medio que disminuya el efecto solvente tiende dar posible presencia en el medio pero en bajas cantidades al observar los valores de constante de estabilidad, siendo único parámetro reportado para esta especie, y que a partir de los demás referenciados pudimos generar los posibles valores de las funciones de estado.

Tabla 10.10: Funciones de estado termodinámicas ΔH , ΔG , ΔS obtenidas por medio de los métodos de cálculo de frecuencia en la suite Gaussian 09, realizados con la base 6-31**g++ (2d,2p) y el funcional B3LYP. Constantes de estabilidad $-\ln\beta_{pq}$ a través de $\Delta G = -1.3642\text{Log}\beta_{pq}$.									
Reaccion	$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$			$2\text{Be}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+} + \text{H}^+$			$3\text{Be}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+} + 3\text{H}^+$		
Parámetro	Valor a calculado	Valor reportado	Método	Valor a calculado	Valor reportado	Método	Valor a calculado	Valor reportado	Método
ΔH (Kcal/mol)	-19,828	—	—	-44,6711	—	—	-292,48	—	—
ΔG (Kcal/mol)	-17,491	—	—	-37,597	—	—	-269,84	—	—
ΔS (e.U)	-7,840	—	—	-26,84	—	—	-79,281	—	—
$\ln\beta_{pq}$	12,821	—	—	27,56	—	—	197,80	—	—
μ (Debye)	0,00	—	—	4,61	—	—	0,25	—	—
Grupo puntual	C _{2h}	—	—	C _{2v}	—	—	C ₁	—	—
Medio: Vacío ($\epsilon=1,0$)			P= 1atm	T= 298,15 °K	a Nivel de cálculo B3LYP/6-31++G**(2d,2p)				

Los métodos que utilizaron para la caracterización experimental, describen los posibles procesos de formación de las presumibles estructuras con un alto margen de aproximación, los parámetros obtenidos ángulos de enlace, funciones de estado fueron muy próximos a los obtenidos experimentalmente. Debe recordarse que la técnica posee la debilidad de estar sujeta a las energías de optimización lo cual permite aproximarse a los valores reportados. Las magnitudes de las entalpías son parámetros que describen los procesos por los cuales el camino de la formación de una especie con la liberación de energía por rotura de enlace y formación de nuevos enlaces.

En una reacción se realiza una serie de pasos, que exigen un número pequeño de mediciones experimentales, que para los métodos computacionales es en uno solo, como es el caso del Hidróxido, la formación necesita una cantidad de energía, que respecto al agua necesitaría una gran cantidad de energía para la formación de la especie hidróxido en solución, a pesar de no estar reportados en la literatura. Se muestran como posibles resultados de referencias debido a las aproximaciones de los obtenidos, con el trímico, a expensas de haber utilizado durante su optimización comandos que flexibilizaron los factores de convergencia de las energías para lograr la estructura y obtener valores más cercanos a los reportados en la tabla 1.1.

Los Valores presentes de energía libre de las tablas cambian en los distintos medios modelados, estos resultados demuestran que estas especies necesitan en la mayoría de los casos cambios de energía libre ($\Delta G \leq 0$) lo que significa que está desplazado el equilibrio hacia la descomposición muy poco espontánea de la reacción por lo que hay suministrar trabajo a la reacción, pero los efectos entrópicos no lo confirman, si se toman estos posibles valores la poca espontaneidad de la reacción, hace imposible la caracterización de las especies $\text{Be}(\text{OH})_2$, $[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}$, y $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$.

Tabla 10.11: Funciones de estado termodinámicas ΔH , ΔG , ΔS obtenidas por medio de los métodos de cálculo de frecuencia en la suite Gaussian 09, realizados con la base 6-31**g++ (2d,2p) y el funcional B3LYP. Constantes de estabilidad $-\ln\beta_{pq}$ a través de $\Delta G = -1.3642\text{Log}\beta_{pq}$.									
Reaccione	$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$			$2\text{Be}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+} + \text{H}^+$			$3\text{Be}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+} + 3\text{H}^+$		
Parámetro	Valor ^a calculado	Valor reportado	Método	Valor ^a calculado	Valor reportado	Método	Valor ^a calculado	Valor reportado	Método
ΔH (Kcal/mol)	205,299	—	—	49,41	—	—	-10,970	—	—
ΔG (Kcal/mol)	207,052	—	—	-56,25	—	—	-48,579	—	—
ΔS (e.U)	-8.86	—	—	-41,30	—	—	129,12	—	—
$\ln\beta_{pq}$	-151,77	—	—	-0,023	—	—	35,61	—	—
μ (Debye)	0,00	—	—	5,25	—	—	0,148	—	—
Grupo puntual	C _{2h}	—	—	C _{2v}	—	—	C1	—	—
Medio: Agua ($\epsilon=78,3553$) P= 1atm T= 298,15 °K ^a Nivel de cálculo B3LYP/6-31++G**(2d,2p)/ CPCM									

La descripción de la densidad electrónica por parte de la teoría del funcional de la densidad a través del funcional B3LYP es uno de los más ajustados para precisar resultados como se observó cuando describimos la geometría de la estructura del trímero con seis moléculas de agua, logrando con este funcional una buena aproximación de los datos obtenidos. Al comparar las constantes de formación obtenidas en este trabajo en los diferentes medios (fase gas, solvente agua y medio iónico) se observa una variación considerable al pasar de uno a otro, debido probablemente al efecto que causa la constante dieléctrica de cada medio, lo que permite establecer una idea en cuanto a la influencia que pueda estar ejerciendo en el arreglo electrónico que se expresa nuevamente en la variación de la entalpía y que se ve reflejado en el poco cambio de energía libre. Una forma de distinguir entre la formación de dichas especies, puede evaluarse con ciertos criterios cinéticos, de los cuales no se tienen datos, aunque se ven termodinámicamente más favorecidas algunas de las especie respecto a otras.

La pertinencia del método, debido a la baja presencia de las especies en estudio como las presentes en la figura 10.1, para la caracterización de algunos valores experimentales establecidos y no reportados, logrando el generar posibles estructuras, valores de distancias y ángulos de enlace, así como las propiedades termodinámicas calculadas en este trabajo, haciendo del método una herramienta versátil para el cálculo de especies complejas.

Tabla 10.12: Funciones de estado termodinámicas ΔH , ΔG , ΔS obtenidas por medio de los métodos de cálculo de frecuencia en la suite Gaussian 09, realizados con la base 6-31**g++ (2d,2p) y el funcional B3LYP. Constantes de estabilidad $-\ln\beta_{pq}$ a través de $\Delta G = -1.3642\text{Log}\beta_{pq}$. Valores se contrastaron con los valores experimentales de la ^b tabla 1.1									
Reaccione	$\text{Be}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{Be}(\text{OH})_2+2\text{H}^+$			$2\text{Be}^{2+}+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}+\text{H}^+$			$3\text{Be}^{2+}+3\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}+3\text{H}^+$		
Parámetro	Valor ^a calculado	Valor ^b reportado	Método	Valor ^a calculado	Valor ^b reportado	Método	Valor ^a calculado	Valor ^b reportado	Método
ΔH (Kcal/mol)	-9,085	—	—	-3,94	4,4(1)	Calorimetría	-9,12	15,18(3)	Calorimetría
ΔG (Kcal/mol)	-7,170	—	—	3,26	4,38(7)	Emf	12,08	11,82(4)	Emf
ΔS (e.U)	-6,4	—	—	-24,16	0,2(6)	Calculado	-71,11	11,3(3)	Calculado
$\ln\beta_{pq}$	5,25	10,87(4)	Emf	-2,39	-3,22	Emf	-8,86	-8,664(7)	Emf
μ (Debye)	0,00	—	—	4,987	—	—	0,2535	—	—
Grupo puntual	C _{2h}	—	—	C _{2v}	—	—	C ₁	—	—
Medio: solución iónica NaClO ₄ [$\epsilon=74,9(5)$] P= 1atm T= 298,15 °K ^a Nivel de cálculo B3LYP/6-31++G**(2d,2p)/ CPCM									

^bValores reportados en los trabajos de **Carrell B.**, y **Olin A.**, 1961 y 1962. Acta chemical. scand, Vol 15 y 16, No 9 y10, p. 2357–2362

Capítulo 11

Conclusiones

1. Se abordó el estudio teórico de propiedades termoquímicas de los complejos de berilio (Be^{2+}), obteniendo valores en las energías libres, entalpía y entropía de la reacción de formación de los complejos estudiados, dando resultados muy cercanos a los reportados experimentalmente.
2. Se realizó el diseño de las estructuras empleando GaussView 5.0 como interface gráfica, a las cuales posteriormente se les aplicó optimización energética, empleando el software Gaussian 09, mediante el método DFT/B3LYP y con uso de base 6-31++G** (2d,2p), obteniendo la geometría más representativa del estado electrónico fundamental de las posibles estructuras de los complejos de $[\text{Be}(\text{OH})_2]$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, y $[\text{Be}_2\text{OH}]^{3+}$, así como, otras especies de las cuales no se tenían valores reportados, para su verificación.
3. Se observó que la distancia de enlace entre los átomos, si cambia significativamente con el medio (entorno químico).
4. Se observó que para la especie trímera $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ la estructura obtenida concuerda con la estructura reportada en trabajos anteriores tanto en presencia como en ausencia de moléculas de agua en su entorno químico, se observó coincidencia del valor experimental reportado y de formación de los complejos.
5. Al evaluar la posible formación del complejo de berilio, el presente trabajo reportó la formación de tres estructuras con geometría plana, a diferencia del complejo de trímero de berilio al que se colocó bajo la influencia de 6 moléculas de agua

en su entorno, cambiando la forma plana adquirida para tomar una forma tipo silla luego de su optimización. De acuerdo con los resultados para los cambios de energía libre, las especies con esta conformación en la mayoría de los casos son las más favorecidas termodinámicamente.

6. Se realizaron cálculos de frecuencia en fase gas, condensada y en medio iónico, para la determinación de las propiedades termodinámicas de los complejos de berilio II, observándose para ellos, condiciones termodinámicamente pocos favorables de formación cuando se forma el medio iónico ($\Delta G > 0$) y coincide con la data experimental de la tabla 10.10 y 10.11.
7. Ya que se obtuvieron resultados en concordancia, con la mayoría de los valores reportados experimentalmente, el método computacional empleado, se erige como una herramienta satisfactoria para el estudio realizado en esta investigación.

Referencias

- [1]. F. Jiménez, H. Barabosa, E. Barreto, L. López & I. Ramírez, 1992. Posible modelo matemático para la evaluación de la constante dieléctrica aparente de vehículos disolventes de interés farmacéutico, *Revista química farmacéutica*, N 20, p 15 – 23.
- [2]. C.J. Cramer, 2004. *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*, John Wiley Sons Ltd Second Edition, England, 2004, Capitulo1, p.1.
- [3]. Foresman B., Frisch E., 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc. U.S.A.
- [4]. I. Levine, 2001. *Química Cuántica*, Editorial Prentice Hall. New York, p. 476–479
- [5]. Pena D., 2012. Medición de Parámetros termodinámicos en complejos de Vanadio (V) y Aminoácidos, empleando métodos ab initio. Escuela Química, Tesis de grado, Facultad de Ciencias, UCV, p. 19–40.
- [6]. Carell B., y Olin A.,1962. *Acta chemical. scand*, Vol 16, No 10, p. 2357–2362.
- [7]. Atkins.P, y De Paula, 2006. *Physical Chemistry*, Oxford university press, Octava Edición, New York, p 28–40.
- [8]. Carell B y Olin A, 1961. *Chemical. Scand*, Vol 15, No 9, p. 1875–1884.
- [9]. Carell B., y Olin A.,1962. *Acta chemical. scand*, Vol 16, No 10, p. 2357–2362.
- [10]. Kakihana H. y Sillé L, 1956. *Acta chemical scand*, Vol 10, No 6, p. 985–1005
- [11]. Brito F., Araujo L. & colaboradores, 2002 . *Scientific Journal, Ciencia* Vol. 10, No 4, p. 404–418.
- [12]. Cecconi F., Ghilardi C., & colaboradores, 1998. *American Chemical Society*, Vol. 37, p. 146–148.
- [13]. Mc. farlan D,1992. *The Guinness book of Records Guinness*, Publishing, Londres, p. 107.

- [14]. STANGE A., HILMAS W., & FURMAN D., 1996. *émphToxicology*, vol 111, p. 213–224.
- [15]. SKILLETER D.,1990. *Chem Br*, vol 26, p. 26–30.
- [16]. SEIDEL A., 1986. in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry* Springer, 8a Ed, Berlin (Alemania).
- [17]. Mederos A., 1996. *Rev Acad Canar Cienc*, vol VIII, Nums 2, 3 y 4, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, p. 77–103.
- [18]. Mederos A., 1996. *Rev Acad Canar Cienc*, vol VIII, Nums 2, 3 y 4, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, p. 77–103.
- [19]. Mederos A., 1996. *Rev Acad Canar Cienc*, vol VIII, Nums 2, 3 y 4, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, p. 77–103.
- [20]. Department of health and human services, 2002. *Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, U.S.
- [21]. Mederos A., 1996. *Rev Acad Canar Cienc*, vol VIII, Nums 2, 3 y 4, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, p. 77–103.
- [22]. Mederos A., 1996. *Rev Acad Canar Cienc*, vol VIII, Nums 2, 3 y 4, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, p. 77–103.
- [23]. <http://centrodeartigos.com/articulos-de-todos-losemas/article30246.html>.
- [24]. Peña D., 2012. *Medición de Parámetros termodinámicos en complejos de Vanadio (V) y Aminoácidos, empleando métodos ab initio*. Escuela Química, Tesis de grado, Facultad de Ciencias, UCV, p. 19–40.
- [25]. I. Levine, 2001. *Química Cuántica*, Editorial Prentice Hall. New York, p. 476–479.
- [26]. I. Levine, 2001. *Química Cuántica*, Editorial Prentice Hall. New York, p. 476–479.
- [27]. Martínez R., Brito F., Araujo M., Ruet F., y Sierraalta A., 2003. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol 97, 854–864.
- [28]. Martínez E. R., 2001. *Estudio de complejos de Berilio (II) usando métodos Ab-Initio*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, p. 14–51.

- [29]. Cecconi F., Ghilardi C., & colaboradores, 1998. American Chemical Society, Vol. 37, p. 146–148.
- [30]. Martínez E. R., 2001. Estudio de complejos de Berilio (II) usando métodos Ab-Initio, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, p. 14–51.
- [31]. Tomasi J., Persico, 1994. M. Chem. Rev, vol 94, p. 2027.
- [32]. Tapia O., Betrán J., 2002. Solvent Effects and Chemical Reactivity, Vol. 17. series Editor KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS NEW YORK. p 26–156.
- [33]. Tapia O., Betrán J., 2002. Solvent Effects and Chemical Reactivity, Vol. 17. series Editor KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS NEW YORK. p 26–156.
- [34]. Walther M., Budimir A., y Puchta R., 2012. Journal of Coordination Chemistry, Vol 65, No 24, p. 4359–4374.
- [35]. Dmitri A. Rozmanov, Olga V. Sizova, y Kim A. Burkov., 2005. journal of molecular Strucutre, Theochem, vol 756, p. 127–132.
- [36]. Cory C. Pye., 2009. Journal of Molecular, Theochem, vol 913, p. 210–214.
- [37]. C.W. Bock, J.P, Glusker., 1993. Inorg. Chem, vol 32. p.1242.
- [38]. Dmitri A. Rozmanov, Olga V. Sizova, y Kim A. Burkov., 2005. journal of molecular Strucutre, Theochem, vol 756, p. 127–132.
- [39]. Allen J., Bard, Larry R., Faulkner, 1944. Electrochemical methods fundamentals and applications, 2nd ed, John Wiley Sons, Inc., p. 14–18.
- [40]. F. Jiménez, H. Barabosa, E. Barreto, L. López & I. Ramírez, 1992. Posible modelo ma- temático para la evaluación de la constante dieléctrica aparente de vehiculos disolventes de interes farmaceutico, Revista química farmaceutica, N 20, p 15 – 23.
- [41]. Tapia O., Betrán J., 2002. Solvent Effects and Chemical Reactivity, Vol. 17. series Editor KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS NEW YORK. p 26–156.
- [42]. Foresman B., Frisch E., 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc. U.S.A.

- [43]. Walther M., Budimir A., y Puchta R., 2012. *Journal of Coordination Chemistry*, Vol 65, No 24, p. 4359–4374.
- [44]. Jensen F., 2001. *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley Sons Lt. New York, USA. Chapter 3, p.57–59.
- [45]. <http://www.nap.edu/catalog/4886.html>., Mathematical Challenges from theoretical/computational Chemistry.
- [46]. Brown, Theodore. 1998. *La Química: La Ciencia central*, 7a. Ed, p. 312–314.
- [47]. Brown, Theodore. 1998. *La Química: La Ciencia central*, 7a. Ed, p. 312–314.
- [48]. Brown, Theodore. 1998. *La Química: La Ciencia central*, 7a. Ed, p. 295.–310.
- [49]. Lagowski J.J. Metales alcalinotérreos., 1978. *Química Inorgánica Moderna*, Editorial Reverte, Barcelona España, p. 235–237
- [50]. Cotton, A. F. Wilkinson, G. Beryllium., 1966. *Advanced Inorganic Chemistry*, Editorial Limusa, EEUU
- [51]. Lagowski J.J. Metales alcalinotérreos., 1978. *Química Inorgánica Moderna*, Editorial Reverte, Barcelona España, p. 235–237
- [52]. Gary E. Bowman., 2008. *Essential Quantum Mechanics*
- [53]. Martínez R., Brito F., Araujo M., Ruetten F., y Sierraalta A., 2003. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol 97, 854–864.
- [54]. Schmidbaur H., 2001. *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 215, p. 223–242.
- [55]. G. B. García., 2006. El Vanadio, un elemento ambiguo, *Acta toxicol.*, Argent., [revista en la internet]. Dic [citado 2013 Jun 15]; 14(2), p. 32–36
- [56]. Martínez E. R., 2001. Estudio de complejos de Berilio (II) usando métodos Ab-Initio, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.
- [57]. Schmidbaur H., 2001. *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 215, p. 223–242.
- [58]. Carell B., y Olin A., 1962. *Acta chemical. scand*, Vol 16, No 10, p. 2357–2362

- [59]. CHINEA E., DOMÍNGUEZ S., MEDEROS A., BRITO F., ARRIETA J.M., SÁNCHEZ A., GERMAIN G. *Inorg Chem* 34: 1579-1587,1995.
- [60]. KUMBERGER O., RIEDE J., SCHMIDBAUR H. *Z. Naturforsch* 47b: 1717-1725, 1992.
- [61]. BAES C., MESMER R. *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley, New York (USA), pp 88-95, 1976.
- [62]. Brito F.,1971.Hidrólisis de Iones Metálicos, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Laboratorio Equilibrio en Solución. p 28–30.
- [63]. Cecconi F., Ghilardi C., & colaboradores, 1998. *American Chemical Society*, Vol. 37, p.146–148.
- [64]. Pavlov M., Siegbahn P. Sandstrom.,1998. *American Chemical Society*, Vol. 102, No. 1, p 219–228
- [65]. María Pavlov, Per E. M. Siegbahn, and Magnus Sandstrom., 1998. *J. Phys. Chem*, vol 102, p. 219–228.
- [66]. Mederos A., 1996. *Rev Acad Canar Cienc*, vol VIII, Nums 2, 3 y 4, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, p. 77–103.
- [67]. A. E. Bastardo Q., 2011]. *Cálculo de la primera Hiperpolarizabilidad Electrónica de las Moléculas Inamidas y Merocianinas empleando La Teoría Del Funcional de la Densidad*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV.
- [68]. D. C. Young, 2001. *Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Inc, Wiley-Interscienced.
- [69]. <http://www.nap.edu/catalog/4886.html>., Mathematical Challenges from theoretical/ computational Chemistry
- [70]. Gary E. Bowman., 2008. *Essential Quantum Mechanics*.
- [71]. A. E. Bastardo Q., 2011]. *Cálculo de la primera Hiperpolarizabilidad Electrónica de las Moléculas Inamidas y Merocianinas empleando La Teoría Del Funcional de la Densidad*, Trabajos Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV
- [72]. <http://www.nap.edu/catalog/4886.html>., Mathematical Challenges from theoretical/ computational Chemistry

- [73]. Leach A., 2001. Principles and Applications, 2da Ed. Prentice Hall. Edinburgh Gate, England, Chapter 2, p. 51–56
- [74]. I. Levine, 2001. Química Cuántica, Editorial Prentice Hall. New York, p. 476–479
- [75]. B. Milián Medina., 2004. Análogos Tiofénicos del TCNQ: Estudio Teórico de las Propiedades Estructurales y Electrónicas, Tesis Doctoral, Departamento de Química-Física (Instituto de Ciencia Molecular), Universidad de Valencia
- [76]. I. Levine, 2001. Química Cuántica, Editorial Prentice Hall. New York, p. 476–479
- [77]. D. C. Young, 2001. Computational Chemistry, John Wiley & Sons Inc, Wiley-Interscienced
- [78]. Pena D., 2012. Medición de Parámetros termodinámicos en complejos de Vanadio (V) y Aminoácidos, empleando métodos ab initio. Escuela Química, Tesis de grado, Facultad de Ciencias, UCV, p. 19–40.
- [79]. A.D. Becke, J., 1988. Chem. Phys., V. 88, p.1053
- [80]. W. Kohn, L. J. Sham, (1965), Phys. Rev, p 140, A1133
- [81]. Oscar Gálvez González, 2002. Estudios de la formación de Dímeros con enlace de hidrógeno a través de la Densidad electrónica, Trabajo de Grado Doctoral, facultad de CC. Química, Universidad Complutense de Madrid, p 3–168
- [82]. Gary E. Bowman., 2008. Essential Quantum Mechanics
- [83]. W. Kohn, L. J. Sham, (1965), Phys. Rev, p 140, A1133
- [84]. W. Kohn, L. J. Sham, (1965), Phys. Rev, p 140, A1133
- [85]. W. Kohn, L. J. Sham, (1965), Phys. Rev, p 140, A1133
- [86]. P.A.M Dirac., 1930. Cambridge Phil.soc., p 26–376
- [87]. J.C Slater, 1951. Phys. Rev, p 81–385
- [88]. S.H. Vosko, L. Wilk & M. Nusair., 1980. Phys, p 58–1200.
- [89]. A.D. Becke, J., 1988. Chem. Phys., V. 88, p.1053.

- [90]. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, 1988. Phys. Rev. B, 37, 785.
- [91]. W. Kohn, L. J. Sham, (1965), Phys. Rev, p 140, A1133
- [92]. Hehre W., 2003. A Guide to Molecular Mechanic and Quantum Chemical Calculations, Wavefunction, Inc. Unites State of America, p. 25–26.
- [93]. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, 1988. Phys. Rev. B, 37, 785.
- [94]. S.H. Vosko, L. Wilk & M. Nusair., 1980. Phys, p 58–1200
- [95]. A.D. Becke, J., 1988. Chem. Phys., V. 88, p.1053.
- [96]. Foresman B., Frisch E., 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc. U.S.A.
- [97]. A.D. Becke, J., 1988. Chem. Phys., V. 88, p.1053
- [98]. W. Kohn, L. J. Sham, (1965), Phys. Rev, p 140, A1133.
- [99]. A.D. Becke, J., 1988. Chem. Phys., V. 88, p.1053
- [100]. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, 1988. Phys. Rev.B, 37, 78
- [101]. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, 1988. Phys. Rev.B, 37, 78
- [102]. W. Kohn, L. J. Sham, (1965), Phys. Rev, p 140, A1133
- [103]. C.J. Cramer, 2004. Essentials of Computational Chemistry Theories and Models, John Wiley Sons Ltd Second Edition, England, 2004, Capitulo1, p.1.
- [104]. J.C Slater, 1951. Phys. Rev, p81–38
- [105]. Leach A., 2001. Principles and Applications, 2da Ed. Prentice Hall. Edinburgh Gate, England, Chapter 2, p. 51–56
- [106]. David J. Márquez., 2009. calculo ab initio de la cinética de reacción de la eliminación del t-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2- pentanol catalizados con hcl en fase gaseosa, trabajo de grado, universidad de oriente. Becke93 Becke, A. 1993. Density-functional thermochemistry III, The role of exact exchange, J. Chem. Phys., vol 98, p. 5648.

- [107]. David J. Márquez., 2009. calculo ab initio de la cinética de reacción de la eliminación del t-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2- pentanol catalizados con hcl en fase gaseosa, trabajo de grado, universidad de oriente. Becke93 Becke, A. 1993. Density-functional thermochemistry III, The role of exact exchange, J. Chem. Phys., vol 98, p. 5648.
- [108]. Y. Zhao, D. Truhlar., 2008. Density functionals with broad applicability in chemistry,Accounts of chemical research, vol 41, p. 157–167
- [109]. J. Leszczynski., 2005. Computational Chemistry, Ed. Word Scientific, Reviews of Current Trends, USA, Department of Chemistry, Jackson State University, vol. 9.
- [110]. David J. Márquez., 2009. calculo ab initio de la cinética de reacción de la eliminación del t-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2- pentanol catalizados con hcl en fase gaseosa, trabajo de grado, universidad de oriente. Becke93 Becke, A. 1993. Density-functional thermochemistry III, The role of exact exchange, J. Chem. Phys., vol 98, p. 5648
- [111]. [106]. David J. Márquez., 2009. calculo ab initio de la cinética de reacción de la eliminación del t-butanol, 2-metil-2-butanol y 2-metil-2- pentanol catalizados con hcl en fase gaseosa, trabajo de grado, universidad de oriente. Becke93 Becke, A. 1993. Density-functional thermochemistry III, The role of exact exchange, J. Chem. Phys., vol 98, p. 5648
- [112]. D. C. Young, 2001. *Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Inc, Wiley-Interscienced.
- [113]. M. J. Frisch et. al., GAUSSIAN09, Revision A.02, Gaussian Inc., (2009).
- [114]. Glasstone S., 1972. *Termodinámica para Químicos*. Tolle Lege, Edición Española. P 18-20.
- [115]. Trino Suárez., 2005. *Principios de Termo Química*, VII escuela venezolana para la enseñanza de la química., edición 05. p.3–40.
- [116]. Brown, Theodore. 1998. *La Química: La Ciencia central*, 7a. Ed, p. 295.–310.
- [117]. [114]. Glasstone S., 1972. *Termodinámica para Químicos*. Tolle Lege, Edición Española. P 18-20
- [118]. Trino Suárez., 2005. *Principios de Termo Química*, VII escuela venezolana para la enseñanza de la química., edición 05. p.3–40.

- [119]. Atkins.P, y De Paula, 2006. Physical Chemistry, Oxford university press, Octava Edición, New York, p 28–40.
- [120]. Trino Suárez., 2005. Principios de Termoquímica, VII escuela venezolana para la enseñanza de la química., edicion 05. p.3–40
- [121]. [119]. Atkins.P, y De Paula, 2006. Physical Chemistry, Oxford university press, Octava Edición, New York, p 28–40
- [122]. I. Levine, 2001. Química Cuántica, Editorial Prentice Hall. New York, p. 476–479
- [123]. Peña D., 2012. Medición de Parámetros termodinámicos en complejos de Vanadio (V) y Aminoácidos, empleando métodos ab initio. Escuela Química, Tesis de grado, Facultad de Ciencias, UCV, p. 19–40.
- [124]. Trino Suárez., 2005. Principios de Termoquímica, VII escuela venezolana para la enseñanza de la química., edición 05. p.3–40
- [125]. Martínez E. R., 2001. Estudio de complejos de Berilio (II) usando métodos Ab-Initio, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, p.14–51
- [126]. Martínez R., Brito F., Araujo M., Ruetten F., y Sierraalta A., 2003. International Journal of Quantum Chemistry, Vol 97, 854–864.
- [127]. Dmitri A. Rozmanov, Olga V. Sizova, y Kim A. Burkov., 2005. journal of molecular Structure, Theochem, vol 756, p. 127–132.
- [128]. Walther M., Budimir A., y Puchta R., 2012. Journal of Coordination Chemistry, Vol 65, No 24, p. 4359–4374
- [129]. Jensen F., 2001. Introduction to Computational Chemistry, John Wiley Sons Lt. New York, USA. Chapter 3, p.57–59.
- [130]. Pena D., 2012. Medición de Parámetros termodinámicos en complejos de Vanadio (V) y Aminoácidos, empleando métodos ab initio. Escuela Química, Tesis de grado, Facultad de Ciencias, UCV, p. 19–40.
- [131]. Foresman B., Frisch E., 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc. U.S.A.
- [132]. Foresman B., Frisch E., 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc. U.S.A.

- [133]. J. W. Ochterski, 2000. Ph.D. Thermochemistry in Gaussian, Gaussian, Inc. June 2
- [134]. [132]. Foresman B., Frisch E., 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc. U.S.A
- [135]. Muñoz A., 2007. Contribución al estudio teórico de la influencia del disolvente sobre transiciones electrónicas y estados excitados en disolución empleando el método ASEP/MD, Departamento de Química, Facultad física. Universidad de Extremadura, España.
- [136]. Tapia O., Betrán J., 2002. Solvent Effects and Chemical Reactivity, Vol. 17. Series Editor KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS NEW YORK. p 26–156.
- [137]. Jensen F., 2001. Introduction to Computational Chemistry, John Wiley Sons Lt. New York, USA. Chapter 3, p.57–59.
- [138]. Tapia O., Betrán J., 2002. Solvent Effects and Chemical Reactivity, Vol. 17. Series Editor KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS NEW YORK. p 26–156.
- [139]. J. Leszczynski., 2005. Computational Chemistry, Ed. Word Scientific, Reviews of Current Trends, USA, Department of Chemistry, Jackson State University, vol. 9.
- [140]. J. Leszczynski., 2005. Computational Chemistry, Ed. Word Scientific, Reviews of Current Trends, USA, Department of Chemistry, Jackson State University, vol. 9.
- [141]. Muñoz A., 2007. Contribución al estudio teórico de la influencia del disolvente sobre transiciones electrónicas y estados excitados en disolución empleando el método ASEP/MD, Departamento de Química, Facultad física. Universidad de Extremadura, España.
- [142]. Muñoz A., 2007. Contribución al estudio teórico de la influencia del disolvente sobre transiciones electrónicas y estados excitados en disolución empleando el método ASEP/MD, Departamento de Química, Facultad física. Universidad de Extremadura, España.
- [143]. Tapia O., Betrán J., 2002. Solvent Effects and Chemical Reactivity, Vol. 17. Series Editor KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS NEW YORK. p 26–156.
- [144]. Allen J., Bard, Larry R., Faulkner, 1944. Electrochemical methods fundamentals and applications, 2nd ed, John Wiley Sons, Inc., p. 14–18.

- [145]. Dr. Alejandro B. Reyes, y Mc. Arturo de Jesús García M., 2011. Principios de Electroquímica analítica Colección de documentos de apoyo, Facultad de Química UNAM, p. 51–75.
- [146]. H. Lund, O. Hammmerich, 2001. Organic Electrochemistry, Marcel Dekker: New York
- [147]. Dr. Alejandro B. Reyes, y Mc. Arturo de Jesús García M., 2011. Principios de Electroquímica analítica Colección de documentos de apoyo, Facultad de Química UNAM, p. 51–75.
- [148]. Carell B y Olin A, 1961. Chemical. Scand, Vol 15, No 9, p. 1875–1884.
- [149]. Carell B., y Olin A.,1962. Acta chemical. scand, Vol 16, No 10, p. 2357–2362.
- [150]. Dr. Alejandro B. Reyes, y Mc. Arturo de Jesús García M., 2011. Principios de Electroquímica analítica Colección de documentos de apoyo, Facultad de Química UNAM, p. 51–75.
- [151]. http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_scrf.htm
- [152]. Martínez E. R., 2001. Estudio de complejos de Berilio (II) usando métodos Ab-Initio, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, p.33, 38, 40, y 44
- [153]. Cecconi F., Ghilardi C., & colaboradores, 1998. American Chemical Society, Vol. 37, p.146
- [154]. Carell B., y Olin A.,1962. Acta chemical. scand, Vol 16, No 10, p. 2357–2362.
- [155]. Vivas H., 2010. Protocolo para manejo de datos y resultados Laboratorio de química teórica y computacional, escuela de química, Universidad Central de Venezuela. Guía, inicio de redacción abril de 2003.
- [156]. J. W. Ochterski, 2000. Ph.D. Thermochemistry in Gaussian, Gaussian, Inc. June 2

Capítulo 12

Apéndice

12.1 Sección A: Protocolo para el manejo de datos y resultados

En esta etapa tomaremos como protocolo la metodología de la guía de *Franco H.*^[155] para el tratamiento de los Output de Gaussian 09, del cálculo de frecuencia para obtener las funciones de estado termoquímicas. En sus cálculos *ab initio* Gaussian ofrece las energías electrónicas a 0°K y con sus análisis termoquímicos, ofrece las energías complementarias debidas al movimiento colectivo de los núcleos. Ello introduce la corrección térmica expresada de las diferentes formas de acuerdo si lo que se desea calcular es, la energía interna, la entalpía o la energía libre de Gibbs. Al realizarse el ciclo termodinámico para incluir la corrección térmica en el caso de la reacción gaseosa $B + H^+ \rightarrow BH^+$ a fin de estimar la afinidad protónica, la cual es expresada de la forma $AP = -\Delta H_{298}$, es posible escribir para los cambios en energía interna (ΔE), entalpía (ΔH) y energía libre de Gibbs (ΔG), las expresiones siguientes:

$$\Delta E_T = \Delta E_{0K} + \int_0^T T \Delta C_p(T) dt - m \left(\frac{3}{2} \right) RT$$

$$\Delta H_T = \Delta E_{0K} + \int_0^T T \Delta C_p(T) dt + \left[\Delta n - m \left(\frac{3}{2} \right) \right] RT$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_{total}$$

$$\Delta E_{ok} = \Delta E_{0K} + \int_0^T T \Delta C_p(T) dt - \left[\Delta n - m \left(\frac{3}{2} \right) \right] RT - T \Delta S_{total} \quad (77)$$

en donde las magnitudes son molares a la temperatura T con el cero absoluto como referencia. Δn es el cambio en el número total de moles de especies químicas en estado gaseoso al pasar de los reactantes a los productos, m es el número de moles de protones libres o equivalentes a atrapar y ΔS_{total} es el

cambio total de entropía experimentado en consecuencia. Es posible notar que, en ausencia de protones libres ($m = 0$), se obtendrán las ecuaciones frecuentemente empleadas para añadir la corrección térmica a cualquier reacción gaseosa a la temperatura T y a una presión baja P . Al emplear las salidas de Gaussian se deberá tener presente que las contribuciones debidas a protones libres no son incluibles puesto que los cálculos ab initio son realizables sólo con los núcleos en reposo y en sus posiciones de equilibrio: mínimos de potencial. Por ello, toda contribución debida a protones libres y no en reposo, ha de ser añadida. Luego de tener este aspecto presente, es posible escribir las ecuaciones para las funciones termodinámicas, de las formas siguientes:

$$\Delta E_T = \sum C_p (\text{Suma de la energía electrónica mas termal})_p - \sum C_r (\text{Suma de la energía electrónica mas termal}) - m \left(\frac{3}{2}\right) RT \quad (78)$$

$$\Delta H_T = \sum C_p (\text{Suma de la energía electrónica mas entalpia})_p - \sum C_r (\text{Suma de la energía electrónica mas entalpia}) - m \left(\frac{3}{2}\right) RT \quad (79)$$

$$\Delta G_T = \sum C_p (\text{Suma de la energía electrónica mas energía libre})_p - \sum C_r (\text{Suma de la energía electrónica mas energía libre}) - m \left(\frac{3}{2}\right) RT \quad (80)$$

$$\Delta E_{0K} = \sum C_p (\text{Suma de la energía electrónica mas energía de punto zero})_p - \sum C_r (\text{Suma de la energía electrónica mas energía de punto zero}) - m \left(\frac{3}{2}\right) RT \quad (81)$$

en donde $\sum C_p ()_p$ y $\sum C_r ()_r$ indican sumatorias para los casos de productos y reactantes respectivamente. Los conjuntos de coeficientes estequiométricos C_p

y Cr aseguran los balances de materia y carga. Es necesario hacer notar que en la ecuación (81), no se incluyen las contribuciones de la energía residual vibracionales a 0K.

A-112.1.1 Sección

Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12. Presentes en la tabla 12.1

Tabla 12.1: Valores en el vacío del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la formación del complejo $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12

Reacción	Reactantes		Productos	
$3\text{Be}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+} + 3\text{H}^+$	Be^{2+}	H_2O	$[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$	H^+
ε_0	-13,652356	76,441133	-270,733086	0,000
ε_{zpe}	0,000	0,021327	0,053163	0,0000
E_{tot}	0,001416	0,024162	0,059304	0,01416
ΔH	0,002360	0,025106	0,060248	0,002360
ΔG	-0,013102	0,003681	0,024333	-0,010000
$\varepsilon_0 + \varepsilon_{zpe}$	-13,652356	-76,419806	-270,679923	0,000000
$\varepsilon_0 + E_{tot}$	-13,650939	-76,416970	-270,673782	0,001416
$\varepsilon_0 + H_{corr}$	-13,649995	-76,416026	-270,672838	0,002360
$\varepsilon_0 + G_{corr}$	-13,665458	-76,437451	-270,708753	-0,010000

Unidades		hartrees/moléculas		
Tabla 12.2: Valores en el vacío del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la formación del complejo $[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}$, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12				
Reacción	Reactantes		Productos	
$2\text{Be}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+} + \text{H}^+$	Be^{2+}	H_2O	$[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}$	H^+
ε_0	-13,652356	76,441133	-103,811993	0,000
ε_{zpe}	0,000	0,021327	0,016551	0,0000
E_{tot}	0,001416	0,024162	0,020006	0,01416
ΔH	0,002360	0,025106	0,020950	0,002360
ΔG	-0,013102	0,003681	-0,006289	-0,010000
$\varepsilon_0 + \varepsilon_{zpe}$	-13.652356	-76.419806	-103,795442	0,000000
$\varepsilon_0 + E_{tot}$	-13.650939	-76,416970	-103,791987	0,001416
$\varepsilon_0 + H_{corr}$	-13.649995	-76,416026	-103,791043	0,002360
$\varepsilon_0 + G_{corr}$	-13,665458	-76,437451	-103,818282	-0,010000
Unidades	hartrees/moléculas			

Tabla 12.3: Valores en el vacío del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la formación del complejo $[\text{Be}(\text{OH})_2]$, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12

Reacción	Reactantes		Productos	
$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{OH})_2] + 2\text{H}^+$	Be^{2+}	H_2O	$[\text{Be}(\text{OH})_2]$	H^+
ε_0	-13,652356	76,441133	-166,524861	0,000
ε_{zpe}	0,000	0,021327	0,027435	0,0000
E_{tot}	0,001416	0,024162	0,031508	0,01416
ΔH	0,002360	0,025106	0,032452	0,002360
ΔG	-0,013102	0,003681	0,004062	-0,010000
$\varepsilon_0 + \varepsilon_{zpe}$	-13.652356	-76.419806	-166,524861	0,000000
$\varepsilon_0 + E_{tot}$	-13.650939	-76,416970	-166,520788	0,001416
$\varepsilon_0 + H_{corr}$	-13.649995	-76,416026	-166,519843	0,002360
$\varepsilon_0 + G_{corr}$	-13,665458	-76,437451	-166,548233	-0,010000
Unidades	hartrees/moléculas			

Tabla 12.4: Valores en medio acuoso del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la formación del complejo $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12

Reacción	Reactantes		Productos	
$3\text{Be}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+} + 3\text{H}^+$	Be^{2+}	H_2O	$[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$	H^+
ϵ_0	-14,344424	-76,448181	-271,608627	-0,164564
ϵ_{zpe}	0,000	0,021285	0,051065	0,0000
E_{tot}	0,001416	0,024120	0,056769	0,01416
ΔH	0,002360	0,025065	0,057713	0,002360
ΔG	-0,013102	0,003639	0,022448	-0,010000
$\epsilon_0 + \epsilon_{zpe}$	-14,344424	-76,426896	-271,557562	-0,164564
$\epsilon_0 + E_{tot}$	-14,343008	-76,424060	-271,551858	-0,163147
$\epsilon_0 + H_{corr}$	-14,342064	-76,423116	-271,550914	-0,162203
$\epsilon_0 + G_{corr}$	-14,357527	-76,444542	-271,586179	-0,174563
Unidades	hartrees/moléculas			

Tabla 12.5: Valores en medio acuoso del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la formación del complejo $[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}$, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12

Reacción	Reactantes		Productos	
$2\text{Be}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+} + \text{H}^+$	Be^{2+}	H_2O	$[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}$	H^+
ε_0	-14,344424	-76,448181	-104,888916	-0,164564
ε_{zpe}	0,000	0,021285	0,016596	0,0000
E_{tot}	0,001416	0,024120	0,020286	0,01416
ΔH	0,002360	0,025065	0,021230	0,002360
ΔG	-0,013102	0,003639	-0,006483	-0,010000
$\varepsilon_0 + \varepsilon_{zpe}$	-14,344424	-76,426896	-104,872320	-0,164564
$\varepsilon_0 + E_{tot}$	-14,343008	-76,424060	-104,868631	-0,163147
$\varepsilon_0 + H_{corr}$	-14,342064	-76,423116	-104,867687	-0,162203
$\varepsilon_0 + G_{corr}$	-14,357527	-76,444542	-104,895399	-0,174563
Unidades	hartrees/moléculas			

Tabla 12.6: Valores en medio acuoso del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la formación del complejo $[\text{Be}(\text{OH})_2]$, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12

Reacción	Reactantes		Productos	
$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{OH})_2] + 2\text{H}^+$	Be^{2+}	H_2O	$[\text{Be}(\text{OH})_2]$	H^+
ε_0	-14,344424	-76,448181	-104,888916	-0,164564
ε_{zpe}	0,000	0,021285	0,025422	0,0000
E_{tot}	0,001416	0,024120	0,029508	0,01416
ΔH	0,002360	0,025065	0,030452	0,002360
ΔG	-0,013102	0,003639	0,001066	-0,010000
$\varepsilon_0 + \varepsilon_{zpe}$	-14,344424	-76,426896	-166,543170	-0,164564
$\varepsilon_0 + E_{tot}$	-14,343008	-76,424060	-166,539085	-0,163147
$\varepsilon_0 + H_{corr}$	-14,342064	-76,423116	-166,538141	-0,162203
$\varepsilon_0 + G_{corr}$	-14,357527	-76,444542	-166,567526	-0,174563
Unidades	hartrees/moléculas			

Tabla 12.7: Valores en medio salino (NaClO₄) del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la formación del complejo [Be₃(OH)₃]³⁺, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12

Reacción	Reactantes		Productos	
$3\text{Be}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+} + 3\text{H}^+$	Be^{2+}	H_2O	$[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$	H^+
ε_0	-14,372513	-76,434396	-271,691186	-0,217547
ε_{zpe}	0,000000	0,021058	0,051733	0,0000
E_{tot}	0,001416	0,023894	0,059071	0,01416
ΔH	0,002360	0,024838	0,060015	0,002360
ΔG	-0,013102	0,003402	0,021361	-0,010000
$\varepsilon_0 + \varepsilon_{zpe}$	-14,372513	-76,434396	-271,639453	-0,217547
$\varepsilon_0 + E_{tot}$	-14,371096	-76,431560	-271,632114	-0,216130
$\varepsilon_0 + H_{corr}$	-14,370152	-76,430616	-271,631170	-0,215186
$\varepsilon_0 + G_{corr}$	-14,385615	-76,452052	-271,669825	-0,227546
Unidades	hartrees/moléculas			

Tabla 12.8: Valores en medio salino (NaClO₄) del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la formación del complejo [Be₂(OH)]³⁺, para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12

Reacción	Reactantes		Productos	
$2\text{Be}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+} + \text{H}^+$	Be^{2+}	H_2O	$[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}$	H^+
ε_0	-14,372513	-76,434396	-104,949722	-0,217547
ε_{zpe}	0,000000	0,021058	0,015940	0,0000
E_{tot}	0,001416	0,023894	0,019976	0,01416
ΔH	0,002360	0,024838	0,020920	0,002360
ΔG	-0,013102	0,003402	-0,007615	-0,010000
$\varepsilon_0 + \varepsilon_{zpe}$	-14,372513	-76,434396	-104,933782	-0,217547
$\varepsilon_0 + E_{tot}$	-14,371096	-76,431560	-104,929746	-0,216130
$\varepsilon_0 + H_{corr}$	-14,370152	-76,430616	-104,928801	-0,215186
$\varepsilon_0 + G_{corr}$	-14,385615	-76,452052	-104,957337	-0,227546
Unidades	hartrees/moléculas			

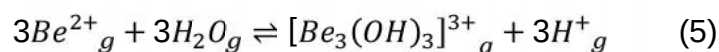
Tabla 12.9: Valores en medio salino (NaClO₄) del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la formación del complejo [Be(OH)₂], para el cálculo de las funciones termodinámicas presentes en la tabla 10.10, 10.11 y 10.12

Reacción	Reactantes		Productos	
$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{OH})_2] + 2\text{H}^+$	Be^{2+}	H_2O	$[\text{Be}(\text{OH})_2]$	H^+
ϵ_0	-14,372513	-76,434396	-166,583533	-0,217547
ϵ_{zpe}	0,000000	0,021058	0,026133	0,0000
E_{tot}	0,001416	0,023894	0,030478	0,01416
ΔH	0,002360	0,024838	0,031422	0,002360
ΔG	-0,013102	0,003402	0,002275	-0,010000
$\epsilon_0 + \epsilon_{zpe}$	-14,372513	-76,434396	-166,557400	-0,217547
$\epsilon_0 + E_{tot}$	-14,371096	-76,431560	-166,553054	-0,216130
$\epsilon_0 + H_{corr}$	-14,370152	-76,430616	-166,552110	-0,215186
$\epsilon_0 + G_{corr}$	-14,385615	-76,452052	-166,581258	-0,227546
Unidades	hartrees/moléculas			

12.1.2. Sección A-2

Ejemplo1. Entalpía y demás magnitudes termodinámica para del $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$

Se considera la reacción en estado gaseoso bajo condiciones normales



A partir de los resultados de la tabla 12.1 ofrecidos por Gaussian 09 y del empleo de la ec. (79), es posible escribir para ΔH_{298}

$$m = 1, m \leq 0;$$

ΣCp (Suma de la energía electrónica mas energía termal Enthalpias)_p = -270,665758 (hartree/molécula)

Cr (Suma de la energía electrónica mas energía termal Enthalpias)_r = - 270,198063 (hartree/molécula)

$$T = 298.15\text{K} ;$$

$$(3/2) RT = 1.5 \times 0.59217 \text{ (kcal/mol)} = 0.888255 \text{ (kcal/mol)}$$

$$\text{de donde } \Delta H_{298} = 627.5095 \times [-270,665758 - (-270,198063)] - (-1) \times 0.888255 = -292,5948006 \text{ (kcal/mol)}.$$

Si se restan las contribuciones de los modos normales de baja frecuencia, se encuentra:

$$\Sigma(\text{Vibración } 1-9) = 7,165 \text{ (kcal/mol)} \text{ caso ion trímero}$$

se observará que las magnitudes para ΔH_{298} se hacen aún más negativas en 7,165 (kcal/mol). Con ello, el valor tomado para la entalpía será $\Delta H = -292,59 \text{ kcal/mol}$.

Seguidamente, en el cálculo de ΔG_{298} se tiene de la ec. (80):

ΣCp (Suma de la energía electrónica mas la energía libre)_p = -270,738753 (hartree/molécula)

ΣCr (Suma de la energía electrónica más la energía libre)_r = -270,308727 (hartree/molécula)

de donde $\Delta G_{298} = 627.5095 \times [-270,738753 - (-270,308727)] - (-1) \times 0.888255 = -269,8454002$ (kcal/mol).

Correspondiente a una reacción espontánea desde el punto de vista termodinámica.

12.1.3 Sección A-3

El punto de partida es la función de partición $q(V,T)$ o el teorema de Equipartición. La función de partición de cualquier componente puede ser usada para determinar la contribución de la entropía S de ese componente, usando la relación [McQuarrie, 7-6, Eq.7.27]^[156]

$$S = NK_B + NK_B \ln \left(\frac{(V,T)q}{N} \right) + NK_B T \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_v \quad (82)$$

La energía interna puede ser obtenida empleando la función de partición [McQuarrie, 3.4, Eq.3.25]^[156]

$$E = NK_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v \quad (83)$$

Por otra parte, la energía también se puede utilizar para obtener la capacidad calorífica:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (84)$$

Estas tres ecuaciones son empleadas para derivar las expresiones finales para el cálculo de las diferentes componentes de las magnitudes termodinámicas escritas por Gaussian.

1. Contribuciones traslacionales:

La ecuación dada para la función de partición de traslación es [McQuarrie, 4-1, Eq. 4.6]^[156]

$$q_t = \left(\frac{2\pi m K_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \quad (85)$$

La derivada parcial de q_t en lo que concierne a la temperatura es:

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{3}{2T}\right) \quad (86)$$

que será usada para encontrar la energía interna. La cual es utilizada para calcular la entropía de traslación que incluye el factor de e que viene de la aproximación de *Stirling*, tenemos:

$$S_t = R(\ln q_t e + T \left(\frac{3}{2T}\right)) \quad (87)$$

$$S_t = R(\ln q_t + 1 + T \left(\frac{3}{2}\right))$$

La contribución traslacional a la energía interna es:

$$E_t = N_A K_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_v \quad (88)$$

$$E_t = RT^2 \left(\frac{3}{2T}\right) \quad (89)$$

$$E_t = \left(\frac{3}{2}\right) RT \quad (90)$$

Finalmente la capacidad calórica está dada por:

$$C_t = \frac{\partial E_t}{\partial T} = \left(\frac{3}{2}\right) R \quad (91)$$

Contribución del movimiento electrónico

La función de partición electrónica es [McQuarrie, 4-2, Eq.4.8]:^[156]

$$q_e = w_0 e^{\frac{\varepsilon_0}{K_B T}} + 1 e^{\frac{\varepsilon_1}{K_B T}} + 2 e^{\frac{\varepsilon_2}{K_B T}} \dots \quad (92)$$

donde ω es la degeneración del nivel de energía y ϵ_n es la energía del nivel n -ésimo.

Gaussian supone que la primera energía de excitación electrónica es mucho mayor que $k_B T$. Por lo tanto, los estados excitados de mayor energía se supone que son inaccesibles a cualquier temperatura. Además se toma como cero la energía del estado fundamental. Estas suposiciones simplifican la función de partición electrónica a la forma:

$$q_e = w_0 \quad (93)$$

que simplemente es la multiplicidad de spin electrónico de la molécula. La contribución de la entropía debido al movimiento electrónico es:

$$S_e = R(\ln q_e + T(\partial \ln q_e / \partial T)) \quad (94)$$

$$S_e = R(\ln q_e + 0) \quad (95)$$

Dado que no existen términos dependientes de la temperatura en la función de partición, la contribución a la capacidad calórica electrónica y la energía térmica interna debido al movimiento electrónico, son iguales a cero.

Contribución de movimientos rotacionales

La rotación molecular puede ser dividida en varios casos:

- Sólo átomos
- Moléculas poli atómicas lineales
- Moléculas poli atómicas no lineales

Para un solo átomo $q_r = 1$. Como no depende de la temperatura, la contribución rotacional a la energía interna, a la capacidad calórica y a la entropía, es cero. Para una molécula lineal, la función de partición rotatoria es [McQuarrie, 4-6, Eq. 4.38]:

$$q_r = \frac{1}{\sigma_r} \left(\frac{T}{\theta_r} \right) \quad (96)$$

donde

$$\theta = \frac{h^2}{8\pi L K_s} \quad (97)$$

La contribución rotacional a la entropía viene dada por:

$$S_r = R \left(\ln q_r + T \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_v \right) \quad (98)$$

$$S_r = R(\ln q_r + 1) \quad (99)$$

La contribución rotacional a la energía interna es:

$$E_r = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_v \quad (100)$$

$$E_r = RT^2 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (101)$$

$$E_r = RT \quad (102)$$

Contribución a la capacidad calórica es entonces:

$$C_r = \left(\frac{\partial E_r}{\partial T} \right)_v \quad (103)$$

Para el caso general de una molécula poli atómica no lineal, la función de partición de rotación [McQuarrie, 4-8, Eq. 4.56]^[156]

$$q_r = \left(\frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \frac{T^{3/2}}{\Theta_{r,x}} \theta_{r,y} \theta_{r,z} \right)^{1/2} \quad (104)$$

Ahora tenemos $(\partial \ln q)_v = (3/2T)$, por lo que la función de partición, para la contribución

de la entropía en este caso, viene dada por:

$$S_r = R(\ln q_r + T \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V) \quad (105)$$

$$S_r = R(\ln q_r + (3/2)) \quad (106)$$

Finalmente, la contribución a la energía interna, viene dada por:

$$E_r = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \quad (107)$$

$$E_r = RT^2 (3 / 2T) \quad (108)$$

$$E_r = (3/2)RT \quad (109)$$

La capacidad calórica viene entonces finalmente dada por:

$$C_r = \left(\frac{\partial E_r}{\partial T} \right)_V \quad (110)$$

$$C_r = (3/2)R \quad (111)$$

La contribución media a la energía térmica interna de cada grado de rotación de la libertad es $RT/2$, mientras que la contribución de C_r es de $R/2$.

Contribución del movimiento vibracional

Las contribuciones a la función de partición, la entropía, la energía y la capacidad calorífica a volumen constante, debida a los movimientos de vibración, se componen de una suma (o producto) de las contribuciones de cada modo de vibración, K. ^[156]

Hay dos formas para calcular la función de partición según el lugar que usted elija para el cero de la energía: o bien la parte inferior de la energía potencial internuclear, o el primer nivel de vibración. Lo que usted escoja depende de si, las contribuciones derivadas de la energía de punto cero se calculen por separado. Si se calculan por separado, se debe utilizar el cero de energía potencial como punto de referencia, o no, de lo contrario, el primer nivel de energía de vibración es la elección adecuada.

Dependiendo de la elección, la contribución a la función de partición de un determinado modo de vibración es [MacQuarrie,4.4, la ecuación 4,24] ^[156]:

- Nivel de referencia cero de energía potencial:

$$q_v = \frac{\prod_k^e}{1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}} \quad (112)$$

Nivel de referencia primer nivel de energía vibracionales como cero de energía:

$$q_v = \prod_k \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}} \quad (113)$$

contribución total de la función de partición vibracionales es:

$$S_v = R \left(\ln q_{q,v} + T \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_v \right) \quad (114)$$

$$S_v = R \sum k \left(\frac{\theta_{v,k}}{T \theta_{v,k} e^{T-1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}} \right)} \right) \quad (115)$$

El programa Gaussian utiliza las ecuaciones planteadas anteriormente, donde se logran calcular ciertos parámetros termoquímicos de interés para el desarrollo de esta investigación. Para el cálculo de la entalpía de reacción, por lo que se plantea de manera general de la siguiente manera:

$$\Delta H_r = \sum (\varepsilon_0 + H_{corr})_{producto} - \sum (\varepsilon_0 + H_{corr})_{reactante} \quad (116)$$

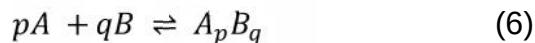
12.1.4 Sección A-4

Finalmente, gracias a las ecuaciones descritas, se puede obtener la constante de reacción, el cual es uno del motivo principal del estudio en los sistemas objeto de investigación que aquí se exponen. La constante de estabilidad o de equilibrio, se calcula mediante:

$$\beta = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (117)$$

donde R= es la constante de los gases en cal k⁻¹ mol⁻¹.

Cualquiera que sea su estado, el sistema satisface el siguiente balance de masa, de la reacción:



$$B = b + \sum q c_{qp} \quad (118)$$

$$A = a + \sum P c_{pq} \quad (119)$$

Donde B y A representan concentraciones totales (analíticas) y a,b y c_{qp} , las concentraciones de cada una de las especies que forman el sistema. En el equilibrio, además, es aplicable la ley de acción de masas.

$$c_{pq} = \square \beta_{pq} a^p b^q \quad (120)$$

$\square (= f_{pq} f_A^{-p} f_B^{-q})$: producto de coeficientes de actividad, β_{pq} : constante de estabilidad.

Se utiliza aquí la escala de actividades del medio iónico, que se define considerando que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad conforme la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico puro.