

Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias

Trabajo de Fin de Grado

**Estudio de la estructura y acidez
de algunos ácidos en fase gas**

Sara del Río Plaza

Director: Al Mokhtar Lamsabhi ¹

¹ Departamento de Química

Abstract

bla bla bla ingles

Key words: bla bla bla

Índice general

1. Introducción	7
2. Detalles computacionales	9
3. Resultados	11
3.1. Estabilidad de estructuras	11
3.2. Acidez en fase gas de moléculas	14
3.3. Obtención de propiedades termoquímicas y cálculo de acideces	16
4. Discusión	19
5. Conclusión	21

Capítulo 1

Introducción

Según Brönsted los ácidos son sustancias que actúan como dadoras de protones y las bases son especies que actúan como aceptoras. Esa definición, ya que no se hace mención a ningún disolvente, se aplica a disolventes no acuosos e incluso a reacciones en fase gaseosa. El comportamiento ácido-base de una sustancia puede variar en gran medida con el disolvente. Por ejemplo, los ácidos fuertes en agua no existen como tal, sólo en su forma disociada y son más fuertes que el catión oxonio, puesto que la donación de protones ocurre desde el ácido al agua, la fortaleza de un ácido fuerte en agua se nivela a la fuerza del ion oxonio y la de cualquier base fuerte a la fuerza del OH^- . Los ácidos y bases que se encuentren dentro del rango de estabilidad ácido-base en agua son débiles. [1]

La adicez de una sustancia en fase gaseosa está relacionada con la energía necesaria para romper heterolíticamente el enlace H-A, esta energía se puede obtener como la suma de la energía necesaria para romper el enlace H-A homolíticamente más la energía necesaria para ionizar H y A (que es la suma del potencial de ionización del hidrógeno y la afinidad electrónica de A). Estos dos procesos son endotérmicos, por lo que la disociación de un ácido no es favorable termodinámicamente en fase gas. En contraste, en disolución acuosa, los iones se hidratan fuertemente, sobretodo el protón por su pequeño tamaño, la energía en dicho proceso es la que explica la disociación de los ácidos en agua.

La química computacional es una herramienta útil para estudiar los ácidos en fase gas. Es una técnica que hace uso de la química teórica para calcular las estructuras y las propiedades de moléculas en distintos estados. Sus resultados pueden predecir propiedades físico-químicas y es el complemento ideal que se ha revelado imprescindible para acompañar al experimento. Los estudios computacionales pueden llevarse a cabo con el fin de facilitar el trabajo en el laboratorio, ser usados para predecir moléculas hasta la fecha totalmente desconocidas o explotar mecanismos de reacción que no han sido fáciles de estudiar experimentalmente. Así, la química computacional puede ayudar a la experimental a predecir objetos químicos totalmente nuevos y explicar fenómenos experimentales.

La energía total está determinada por una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, haciendo uso de la aproximación de Born-Oppenheimer se

simplifica dicha ecuación. Esto conduce a la evaluación de la energía total como una suma de energía electrónica en las posiciones fijas del núcleo más la energía de repulsión del mismo. Algunos métodos para determinar la energía total y predecir la estructura molecular de un sistema son, entre otros muchos: HF (hartree Fock), MPx (Moller.Plesset), DFT (teoría del funcional de densidad), etc. [2]

Los métodos ab initio como Hartree-Fock ayudan a resolver la ecuación de Schrödinger asociada al Hamiltoniano molecular, esta resolución es aproximada, conociendo siempre el margen de error de antemano. Estos métodos no incluyen ningún parámetro empírico en sus ecuaciones, éstas vienen directamente de principios teóricos sin incluir datos experimentales.

La teoría del funcional de densidad es utilizada para determinar la estructura electrónica molecular, expresan la energía total en términos de densidad total en lugar de la función de onda, en estos cálculos hay un hamiltoniano aproximado y una expresión aproximada para la densidad electrónica total. Los métodos DFT son muy precisos y con un bajo coste computacional.

Éstos métodos también son preparados para la imaginación de nuevos compuestos. Es interesante el estudio de la energía total, la entalpía y la energía libre de Gibbs de ácidos fuertes clásicos y la sustitución de sus hidrógenos por halógenos en fase gaseosa [3] realizando los cálculos anteriormente citados.

Capítulo 2

Detalles computacionales

Para el diseño de la estructura de todos los ácidos a estudiar se ha utilizado el programa Gaussian09, cuyo software resuelve la ecuación de Schrödinger basándose en la teoría de orbitales moleculares para obtener una serie de propiedades atómicas y moleculares.

Los cálculos DFT expuestos en este trabajo se han llevado acabo también con el programa Gaussian09, se ha utilizado el funcional B3LYP que es un método híbrido que contiene elementos DFT y la teoría Hartree-Fock, HF se utiliza para expresar la energía de intercambio en la aproximación del potencial de correlación de intercambio en la ecuación de kohn-Sham. Se realizaron optimizaciones de estructura completa utilizando la base 6-311G**, con la opción .opt+freq como tipo de trabajo, donde todos los puntos estacionarios son mínimos verdaderos, no hay frecuencias imaginarias. Los datos de energía HF se calcularon utilizando la base 6-311+G(3df,2p) por su mayor precisión.

Las componentes termodinámicas se calcularon utilizando métodos estándar [4], teniendo en cuenta las energías del punto cero (ZPE) y las correcciones de temperatura de la entalpía (TCE) y la energía libre de Gibbs (GFE). Al usar la base mencionada antes (6-311G**), estos números llevan una corrección, las energías escaladas serían las siguientes:

$$\begin{aligned}H(0K) &= E_{HF} + 0,9887 * ZPE \\H(298K) &= E_{HF} + TCE + ZPE - 0,9887 * ZPE \\G &= E_{HF} + GFE\end{aligned}$$

Capítulo 3

Resultados

3.1. Estabilidad de estructuras

Se estudian los posibles isómeros conformacionales de los ácidos sulfúrico, carbónico y fosfórico (ANEXO) con el fin de hallar la estructura más estable en fase gas.

Isómeros H_2SO_4	ΔE	Isómeros H_2CO_3	ΔE	Isómeros H_3PO_4	ΔE
H_2SO_4	4,1908	H_2CO_3	0,0000	H_3PO_4	0,9832
H_2SO_41	2,5058	H_2CO_31	1,3775	H_3PO_41	0,4458
H_2SO_42	0,0000	—	—	H_3PO_42	0,0000
—	—	—	—	H_3PO_43	0,6187

Tabla 3.1: Diferencias de la energía libre de Gibbs en Kcal/mol de cada isómero conformacional de los ácidos a estudiar

A la vista de los resultados de energías expuestos en la Tabla 3.1, el isómero más estable del ácido sulfúrico es el llamado H_2SO_42 , debido a que dicha disposición espacial minimiza las repulsiones de los pares de electrones originando una baja energía y a su vez una mayor estabilidad, ésta también se debe a la posible formación de puentes de hidrógeno intramoleculares, ya que los hidrógenos 3 y 7 de dicho conformero están dirigidos hacia los átomos de oxígeno 5 y 4 respectivamente, con dos pares de electrones libres en orbitales p, la distancia de los H a los O es menor que la suma de sus radios de Van Der Waals (Tabla 3.2), los H presentan una carga positiva y los oxígenos una negativa, ver Tabla 3.3.

3.1. ESTABILIDAD DE ESTRUCTURAS

Radio de Van Der Waals en Å	
O	1,5
H	1,2

Tabla 3.2: Valor de los radios de Van Der Waals en Å

Ácido	Carga de O	Carga de H	d(O-H)
H_2SO_4	-0,419063	0,241845	2,78
H_2SO_41	-0,456911	0,258090	2,75
H_2SO_42	-0,434038	0,279918	2,49

Tabla 3.3: Parámetros para un enlace de hidrógeno

El isómero del ácido carbónico más estable es el H_2CO_3 , los dos isómeros presentan una estructura trigonal plana, y un enlace muy fuerte CO, pero dicho conformero posee una de las otras dos distancias CO menor que en el H_2CO_31 , Tabla 3.4, por tanto sus enlaces son más fuertes y la molécula presenta menor energía total y mayor estabilidad, tabla 3.1.

Ácido	$d(C - OH_{(1)})$	$d(C - OH_{(2)})$
H_2CO_3	1,34	1,34
H_2CO_31	1,36	1,34

Tabla 3.4: Distancias C-OH del ácido carbónico

En cuanto a los isómeros del ácido fosfórico, no se puede decir que el H_3PO_42 sea el más estable ya que las diferencias de energía son demasiado pequeñas, y entra dentro del error que puede tener el software utilizado. Ver tabla 3.1

Se estudia también la estabilidad de los conformeros de los ácidos anteriores sustituyendo uno o varios átomos de hidrógeno por halógenos.

Sustitución por F	ΔE	Sustitución por Cl	ΔE
$HFSO_4$	10,818	$HClSO_4$	0,0555
$HFSO_41$	10,777	$HClSO_41$	0,0000
$HFSO_42$	10,780	$HClSO_42$	65,028
$HFSO_43$	10,826	$HClSO_43$	64,227
$HFSO_44$	42,675	$HClSO_44$	24,428
$HFSO_45$	10,826	$HClSO_45$	0,0427
HSO_4F	101,31	HSO_4Cl	109,95
SO_4HF	0,0000	SO_4HCl	4,8299

Tabla 3.5: Diferencias de la energía libre de Gibbs en Kcal/mol de cada isómero conformacional del ácido sulfurico sustituyendo un H por un halógeno

El $HClSO_4$ tiene dos enlace S-O muy fuerte ($d(S-O)=1,43\text{\AA}$) y la disposición del cloro es tal que no hay impedimento estérico ya que está en trans con el hidrógeno. (Ver Fig:3.1)

El SO_4HF es la molécula más estable en la sustitución de un hidrógeno por un átomo de flúor, ya que es la única con dos enlaces S-O muy fuertes ($d(S-O)=1,43\text{\AA}$), esto es porque el flúor esta a una distancia muy grande ($d(S-F)=2,52\text{\AA}$) y permite la fortaleza de los demás enlaces.

Sustitución por F	ΔE	Sustitución por Cl	ΔE
$HFCO_3$	3,9632	$HClCO_3$	48,952
$HFCO_3$	3,8449	$HClCO_3$	49,890
HCO_3F	92,693	HCO_3Cl	91,991
CO_3HF	1,8115	CO_3HCl	0,0000
CO_3HF	0,0000	CO_3HCl	0,3151

Tabla 3.6: Diferencias de la energía libre de Gibbs en Kcal/mol de cada isómero conformacional del ácido carbónico sustituyendo un H por un halógeno

Los confórmeros más estables de este ácido sustituido con halógenos presentan distancias menores de enlaces C-O, es decir, enlaces más fuertes, por lo que poseen una energía total menor.

Sustitución por F	ΔE	Sustitución por Cl	ΔE
H_2FPO_4	1,2641	H_2ClPO_4	0,8643
H_2FPO_4	1,2640	H_2ClPO_4	0,8675
H_2FPO_4	0,0014	H_2ClPO_4	0,0000
H_2FPO_4	8,6205	H_2ClPO_4	40,005
H_2FPO_4	8,6218	H_2ClPO_4	40,001
H_2FPO_4	56,668	H_2ClPO_4	29,134
H_2FPO_4	8,4010	H_2ClPO_4	40,725
H_2FPO_4	8,6178	H_2ClPO_4	43,487
H_2FPO_4	0,0000	H_2ClPO_4	29,959
H_2FPO_4	57,869	H_2ClPO_4	90,161
H_2PO_4F	22,242	H_2PO_4Cl	1,2929
PO_4H_2F	23,164	PO_4H_2Cl	0,5166

Tabla 3.7: Diferencias de la energía libre de Gibbs en Kcal/mol de cada isómero conformacional del ácido fosfórico sustituyendo un H por un halógeno

Se ha realizado el estudio de estabilidad de dichos ácidos frente a la sustitución de hidrógenos por diferentes halógenos.

3.2. ACIDEZ EN FASE GAS DE MOLÉCULAS

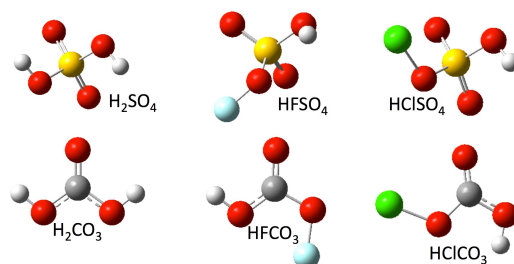


Figura 3.1: Sustitución de hidrógenos por diferentes halógenos

Ácido	ΔE	Ácido	ΔE	Ácido	ΔE
H_2SO_4	0	H_2CO_3	0	H_3PO_4	0
$HFSO_4$	6,22E+04	$HFCO_3$	6,22E+04	H_2ClPO_4	2,88E+05
$HClSO_4$	2,88E+05	$HClCO_3$	2,88E+05	HCl_2PO_4	5,77E+05

Tabla 3.8: Diferencias de energía en Kcal/mol

En la tabla 3.5 se observa la diferencia de energía, entre los ácidos sustituidos por flúor o cloro y los no sustituidos.

La estabilidad de la molécula aumenta con la sustitución del halógeno, esto se debe a su efecto inductivo (electronegatividad), por otro lado, aunque el flúor sea más electro-negativo que el cloro, la estabilidad aumenta al sustituir un hidrógeno por este último halógeno por su mayor tamaño, ya que cuanto más espacio se tenga más cómodo. estará el electrón y más estable será la molécula. También se observa como la estabilidad aumenta al aumentar el número de sustituciones de hidrógeno por el halógeno, ver columnas 5 y 6 de la tabla 3.5, por el efecto inductivo del halógeno.



Figura 3.2: Sustitución de hidrógenos por más de un halógeno

3.2. Acidez en fase gas de moléculas

Con el fin de estudiar el impacto de esta sustitución en la acidez en fase gas de los ácidos, se han diseñado más estructuras sustituyendo hidrógenos por fluor. Para calcular la acidez en fase gas se han hecho los mismos cálculos computacionales con sus aniones. También se ha sustituido el grupo ácido por otro para así ver su cambio de acidez en fase gas.

ACIDEZ			
Ácido	ΔG	ΔG_{exp}	$\Delta G_{H.especf}$
CF ₃ COOH	314,04	316,3	309,0282809
CF ₃ COSH	311,58	312,5	303,3527667
CF ₃ SO ₃ H	292,87	299,5	292,2881339
FHSO ₃	293,57	299,8	293,0524411
H ₂ CFCOOH	328,14	—	320,5998791
H ₂ CFCOSH	323,99	—	314,4709262
H ₂ CFSO ₃ H	303,60	—	302,9127567
H ₂ CO ₃	327,95	—	319,6992767
H ₂ S ₂ O ₆	281,75	—	283,4104362
H ₂ SO ₄	302,60	302,2	301,2892628
H ₃ CCOOH	338,57	—	328,9212264
H ₃ CCOSH	330,46	—	319,4866136
H ₃ CSO ₃ H	312,65	315,0	309,7167849
HCF ₂ COOH	321,43	—	314,9858609
HCF ₂ COSH	316,83	—	308,5712026
HCF ₂ SO ₃ H	297,86	—	298,3781185
HPO ₃	303,54	303,3	300,9305154
HNO ₃	315,01	317,8	309,4734993
H ₃ PO ₄	321,48	—	—

Tabla 3.9: Tabla de acideces en fase gas con y sin hidratación específica y el valor experimental en Kcal/mol.

Los resultados dados en la Tabla 3.5 apoyan el siguiente orden de acidez intrínseca para los ácidos Brönsted: $H_2S_2O_6 > CF_3SO_3H > FHSO_3 > HCF_2SO_3H > H_2SO_4 > HPO_3 > H_2CFSO_3H > CF_3COSH > H_3CSO_3H > CF_3COOH > HNO_3 > HCF_2COSH > HCF_2COOH > H_3PO_4 > H_2CFCOSH > H_2CO_3 > H_2CFCOOH > H_3CCOSH > H_3COOH$, los ácidos llamados normalmente fuertes (CF_3SO_3H , $FHSO_3$, HCF_2SO_3H , H_2SO_4 , HPO_3 , H_2CFSO_3H) están en un intervalo de acidez relativamente estrecho (10,7 kcal/mol), se tienen algunos valores experimentales, donde la variación con los calculados computacionalmente no llega a las 3 Kcal/mol exceptuando al CF_3SO_3H y al $FHSO_3$ que difieren de 6-7 kcal/mol

La acidez aumenta cuando aumenta la tendencia del ácido a perder un protón. Se ve como el orden de acidez sustituyendo el grupo ácido es $COOH < COSH < SO_3H$, ya que en los aniones correspondientes se debe tener en cuenta la estabilización por resonancia, deslocalización de enlaces π , que es mayor en el SO_3^- ya que hay mayor número de átomos, en cuanto a las otras dos estructuras, los iones COS^- y COO^- son estabilización por resonancia, pero en el COS^- es mayor, se puede explicar observando la carga Mulliken en dichos átomos dada en la tabla X

3.3. OBTENCIÓN DE PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS Y CÁLCULO DE ACIDECEs

SO_3^-	Carga Mulliken	COS^-	Carga Mulliken	COO^-	Carga Mulliken
S	1.007134	S	-0.503466	C	0.201081
O	-0.575748	O	-0.381057	O	-0.482870
O	-0.575646	C	-0.018142	O	-0.491545
O	-0.575761	—	—	—	—

Tabla 3.10: Carga Mulliken de la moléculas CF_3 -grupo ácido

Comparamos también sustitución de átomos de flúor por átomos de hidrógeno en el grupo CF_3 de la molécula. En la Tabla 3.5 se ve que cuantos más átomos de flúor haya en la molécula mayor es su acidez, esto es por la elevada electronegatividad del flúor, cuántos más átomos de flúor haya, mayor capacidad atractora tendrá el grupo, y mayor será el efecto inductivo, polarización de carga transmitida por enlaces σ , si se observa la carga Mulliken (tabla X) en los átomos de las moléculas se comprueba su estabilización por resonancia.

CF_3-	Carga Mull	HCF_2-	Carga Mull	H_2CF-	Carga Mull	H_3C-	Carga Mull
C	0.549474	C	0.382878	C	0.151906	C	-0.189412
C	0.201081	C	0.204525	C	0.203532	C	0.234883
O	-0.482870	O	-0.510709	O	-0.527054	O	-0.519973
O	-0.491545	O	-0.488498	O	-0.493739	O	-0.525498
F	-0.261497	F	-0.287967	F	-0.334645		
F	-0.261531	F	-0.300230				
F	-0.253112						

Tabla 3.11: Carga Mulliken de moléculas grupo-COOH con las cargas de hidrógenos sumadas dentro de los átomos pesados

Otro asunto muy interesante es la hidratación específica, se estudiará el impacto que tiene, en la acidez de las moléculas anteriores, la presencia de una molécula de agua en fase gas

A la vista de los resultados expuestos en la tabla 3.5, la acidez aumenta al haber en un punto determinado de la molécula, una molécula de agua, ya que se forman enlaces de hidrógeno fuertes como se puede comprobar mirando las distancias $d(O-H)$ y teniendo en cuenta la existencia de un máximo de densidad en dichos enlaces.

3.3. Obtención de propiedades termoquímicas y cálculo de acideces

Una vez determinados los isómeros conformacionales más estables, se calculan sus acideces en fase gas mediante el cálculo de la energía libre de Gibbs de sus aniones. La acidez en fase gaseosa de un ácido neutro y la afinidad protónica de su base aniónica se refieren a

los equilibrios mostrados en la figura 3.3, los resultados de cálculos de acidez de los ácidos se muestran en la tabla X

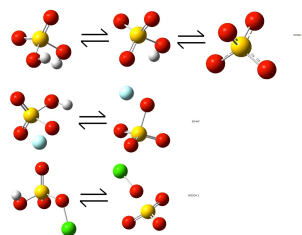
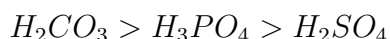


Figura 3.3: Equilibrios acido-base

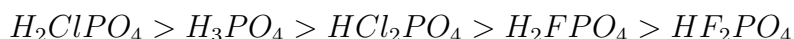
Las energías corregidas, entalpía y energía libre de Gibbs y la acidez en fase gas de ácidos HA se dan en la tabla X.
blabla

Los resultados de los cálculos B3LYP/6-311G** para los ácidos clásicos muestran un orden de acidez intrínseca esperado, siendo el ácido sulfúrico el más ácido



aunque el intervalo de acidez es relativamente pequeño (27.5 Kcal/mol).

Se han calculado también las energías y la acidez en fase gas de estos ácidos sustituyendo un hidrógeno por un halógeno, para así estudiar el aumento o no de su acidez al tener un elemento más electronegativo. El orden de esta acidez es



A partir de estos resultados se ve que dicho orden no sigue ningún patrón, por lo que la sustitución de un protón por un halógeno más o menos electronegativo no proporciona una acidez mayor, en el caso del ácido sulfúrico, al aumentar la electronegatividad del halógeno, si aumenta su acidez, pero en el caso de los otros dos ácidos no.

Capítulo 4

Discusión

sis

Capítulo 5

Conclusión

sisí

Bibliografía

- [1] Alcañiz, E. de Jesús *Química Inorgánica*. 2012. Recuperado de <http://www3.uah.es>
Págs. 35-54
- [2] Bertran Rusca, J.; Branchadell Gallo, V.; Moreno Ferrer, M.; Sodupe Roure, M. *Química Cuántica*. Síntesis, Edition 1 2012 Págs. 169-198
- [3] *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, No. 21, 2000 Págs. 5114-5124
- [4] Joseph W. Ochterski, Ph.D *Thermochemistry in Gaussian*. 2000