



La entropía electrónica y la capacidad calorífica de los electrones

Marco Franco Pérez^{1,2}, Paul W. Ayers² y José L. Gázquez¹

¹ México D. F., Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

²Chemistry and Biochemistry department, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada.
e-mail: qimfranco@hotmail.com

La energía electrónica como un funcional único de la densidad ha sido considerada como el ente central en la teoría de reactividad química a temperatura cero. Las derivadas parciales de la energía electrónica respecto a sus variables naturales, el número de electrones y el potencial externo generado por los núcleos, definen a cada uno de los descriptores de reactividad química conocidos dentro de la teoría. La extensión de este formalismo al régimen de temperatura finita no es directo, pues es un potencial termodinámico y no la energía electrónica, quien define los estados de equilibrio en esta condición. Sin embargo, cada potencial termodinámico está descrito por distintas variables independientes y por tanto, no comparten las mismas derivadas parciales. Es decir, de acuerdo a este enfoque, la definición de los descriptores de reactividad a temperatura finita no es única y depende fuertemente del potencial termodinámico en consideración.

No obstante, en este trabajo mostramos que incluso a temperatura finita, la energía electrónica (promedio) puede ser considerada como la entidad clave en la teoría de reactividad química, sin importar el potencial termodinámico en cuestión (la reactividad química no depende de la concepción del ensamble)¹. Así mismo, aprovechando la estrecha relación que existe entre la energía (interna) y la entropía, mostramos que la entropía puede también ser considerada como una propiedad importante en el análisis de reactividad. Las derivadas parciales de la entropía proporcionan nueva información relativa a la reactividad de las especies, en particular, la capacidad calorífica de los sistemas electrónicos, la cual aparentemente se encuentra estrechamente relacionada con el principio de ácidos y bases duros y blandos.

1. (a) Franco-Pérez, M.; Gázquez, J. L.; Ayers, P. W.; Vela, A., Revisiting the definition of the electronic chemical potential, chemical hardness, and softness at finite temperatures. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143* (15), 154103;
(b) Franco-Pérez, M.; Ayers, P. W.; Gázquez, J. L., Average electronic energy is the central quantity in conceptual chemical reactivity theory. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135* (8), 199.