

# Desarrollo de software científico para el cálculo especializado de entalpías de formación

## T E S I S

Para obtener el grado de Licenciado en Química

Presenta:

**Édgar García Juárez**

Director y Asesor:

**Dr. Juan Manuel Solano Altamirano**

**Dr. Julio Manuel Hernández Pérez**

27 de octubre de 2022



- 1 Introducción
- 2 Objetivos y Justificación
- 3 Metodología
- 4 Resultados
- 5 Conclusiones

# Química computacional

Las simulaciones efectuadas por computadoras tienen múltiples ventajas:

- Son más económicas que los experimentos físicos.
- Pueden resolver múltiples problemas.

# Importancia de las funciones termodinámicas

Dentro de las magnitudes más relevantes que pueden determinarse con cierta facilidad, empleando cálculos de estructura electrónica se encuentra la entalpía. La entalpía es usada en procesos industriales y en el estudio de la reactividad química.

# Calorimetría y cálculos *ab initio*



**Figura:** Bomba calorimétrica de oxígeno y Laboratorio de supercómputo.

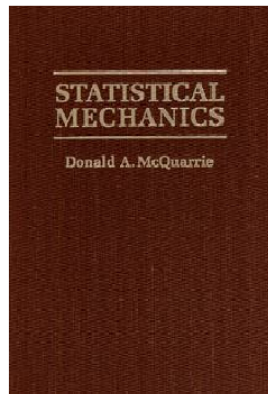
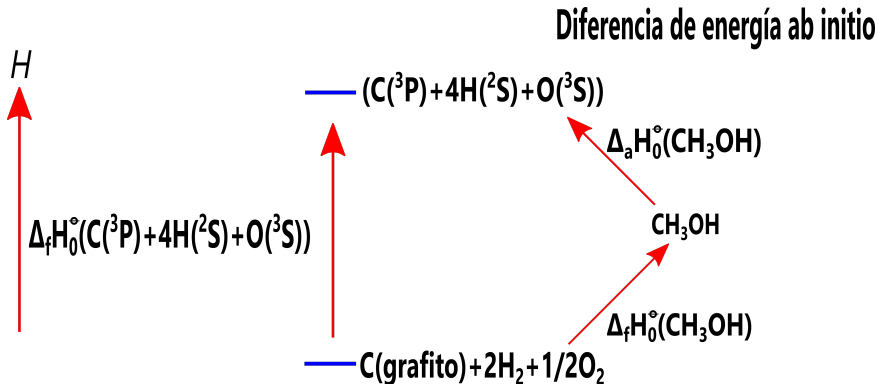


Figura: Larry A. Curtiss y mecánica estadística.

# Método de atomización



Errol Lewars. *Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Springer, 2016.

# Termodinámica estadística

$$H(T) - H(0) = \int_0^T C_p dT = \frac{RT^2}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} + RT \quad (1)$$

$$Q = Q_{tras} Q_{rot} Q_{vib} Q_{elec} \quad (2)$$

$$[H(T) - H(0)]_{tras} = \frac{3}{2} RT \quad (3)$$

$$[H(T) - H(0)]_{rot} = \frac{3}{2} RT \quad (4)$$

$$[H(T) - H(0)]_{vib} = RT \sum_i \left( \frac{h\nu_i}{kT} \right) \left( \frac{e^{\frac{-h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{\frac{-h\nu_i}{kT}}} \right) \quad (5)$$



$$[H(298.15) - H(0)] = ...$$

$$...[H(T) - H(0)]_{tras} + [H(T) - H(0)]_{rot} + [H(T) - H(0)]_{vib} \quad (6)$$

$$[H(298.15) - H(0)] = ...$$

$$... \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT + RT \sum_i \left( \frac{h\nu_i}{kT} \right) \left( \frac{e^{\frac{-h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{\frac{-h\nu_i}{kT}}} \right) \quad (7)$$

$$[H(298.15) - H(0)] = ...$$

$$... \frac{3}{2}RT + RT + RT \sum_i \left( \frac{h\nu_i}{kT} \right) \left( \frac{e^{\frac{-h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{\frac{-h\nu_i}{kT}}} \right) \quad (8)$$

# Objetivos

## Objetivo general

Crear un programa de cómputo científico que determine la entalpía de formación de compuestos orgánicos a  $T = 298$  K con correcciones en la energía interna, usando archivos de salida del software Gaussian.

# Objetivos

## Objetivos particulares

- Diseñar un algoritmo de programación que pueda utilizarse a través de la línea de comandos en un sistema operativo de GNU/Linux.
- Diseñar dicho programa con un lenguaje de programación orientado a objetos, de manera que sea posible fragmentar el código en partes independientes para futuros proyectos.

# Justificación

## Justificación

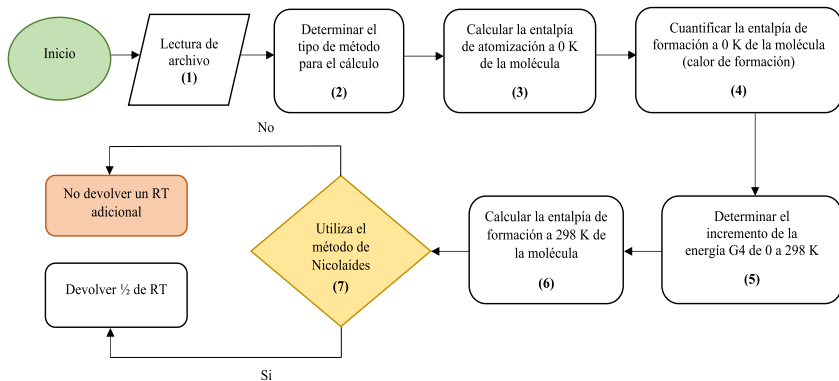
El desarrollo de software científico de alto rendimiento en Termoquímica es una de las principales líneas de investigación de nuestro grupo de investigación. Por lo tanto, el cálculo de funciones termodinámicas de forma optimizada dará como resultado una alta eficiencia en el flujo de trabajo.

# Script

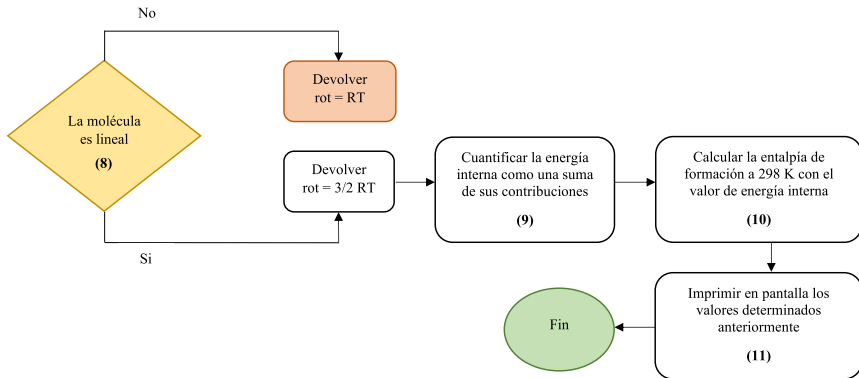
## gendeltahfinputfile

Este script genera un archivo que se utilizará como entrada para el programa EnthalpyNIST. El archivo de salida de Gaussian corresponde a un cálculo G4 (o cualquier Gn).

# Diagrama de flujo 1



## Diagrama de flujo 2



## Proceso para obtener $\Delta_f H_{298K}^\ominus$

Iniciar con la ecuación 1

$$\Delta_a H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = \Delta E_{0K}^{\text{total}}(\text{C}(^3\text{P}) + 4\text{H}(^2\text{S}) + \text{O}(^3\text{S})) - \Delta E_{0K}^{\text{total}}(\text{CH}_3\text{OH}) \quad (1)$$

Continuar con la ecuación 15

$$\Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = \Delta_f H_0^\ominus(\text{C}(^3\text{P}) + 4\text{H}(^2\text{S}) + \text{O}(^3\text{S})) - \Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) \quad (15)$$

Seguir con la ecuación 21

$$\Delta\Delta H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = G4 \text{ Entalpía} - G4 (0 \text{ K}) \quad (21)$$

Proseguir con la ecuación 25

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) &= \Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta\Delta H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) \\ &\quad - (\Delta\Delta H^\ominus(\text{C}) + 2\Delta\Delta H^\ominus(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\Delta\Delta H^\ominus(\text{O}_2)) \end{aligned} \quad (25)$$

Proceder con la ecuación 7 u 8

$$[H(298.15) - H(0)] = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT + RT \sum_i \left( \frac{h\nu_i}{kT} \right) \left( \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \right) \quad (7)$$

$$[H(298.15) - H(0)] = \frac{3}{2}RT + RT + RT \sum_i \left( \frac{h\nu_i}{kT} \right) \left( \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \right) \quad (8)$$

Corregir la ecuación 25

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) &= \Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta\Delta H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) \\ &\quad - (\Delta\Delta H^\ominus(\text{C}) + 2\Delta\Delta H^\ominus(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\Delta\Delta H^\ominus(\text{O}_2)) \end{aligned} \quad (25)$$



# Inicio

## Output de CH3OH-G4.txt

```
1 G4
2 3
3 -115.651767
4 -115.647489
5 1 4
6 6 1
7 8 1
8 0
9 0
10 12
11 322.7598
12 1058.0227
13 1094.4693
14 1175.9092
15 1389.4710
16 1487.0775
17 1495.0437
18 1513.5228
19 2980.0300
20 3023.9572
21 3106.3296
22 3831.1143
```

## Paso 1: Lectura de archivo de entrada

### Output de CH3OH-G4.txt

- 1 Categoría de método.
- 2 Número de especies atómicas.
- 3 Energía G4 a 0 K.
- 4 Entalpía G4 a 0 K.
- 5 Número atómico y número de átomos.
- 6 Tipo de molécula (lineal o no lineal).
- 7 Modelo de aproximación usada (Nicolaidis o Rotor Rígido/Oscilador Armónico).
- 8 Número de modos de vibración.
- 9 Frecuencias vibracionales de la molécula.

## Paso 2: Selección del método

- 1 G3.
- 2 G3MP2.
- 3 G4.
- 4 CBS-APNO.
- 5 CBS-QB3.

## Paso 3: Cálculo de la entalpía de atomización a $T = 0$

$$\Delta_a H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = \dots$$
$$\dots \Delta E_{0\text{K}}^{\text{total}}(\text{C}({}^3\text{P}) + 4\text{H}({}^2\text{S}) + \text{O}({}^3\text{S})) - \Delta E_{0\text{K}}^{\text{total}}(\text{CH}_3\text{OH}) \quad (9)$$

$$\Delta_a H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = -37.834170 \text{ h} \dots$$
$$\dots + 4(-0.501420) \text{ h} - 75.045500 \text{ h} - (-115.651767) \text{ h} \quad (10)$$

## Paso 3: Cálculo de la entalpía de atomización a $T = 0$

$$\Delta_a H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = -114.88535 \text{ h} + 115.651767 \text{ h} \quad (11)$$

$$\Delta_a H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = (0.766417 \text{ h})(2625.4997480 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (12)$$

$$\Delta_a H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = 2012.22764 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (13)$$

## Paso 4: Cálculo de la entalpía de formación a $T = 0$

$$\begin{aligned}\Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) &= \dots \\ \dots &= \Delta_f H_0^\ominus(\text{C}({}^3\text{P}) + 4\text{H}({}^2\text{S}) + \text{O}({}^3\text{S})) - \Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) \quad (14)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) &= 711.185 \text{ kJ mol}^{-1} + 4(216.03500) \text{ kJ mol}^{-1} + \dots \\ &+ \dots 246.7900 \text{ kJ mol}^{-1} - 2012.22764 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (15)\end{aligned}$$

$$\Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = 1822.115 - 2012.22764 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (16)$$

## Paso 4: Cálculo de la entalpía de formación a $T = 0$

$$\Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = -190.11264 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (17)$$

$$\Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = (-190.11264 \text{ kJ mol}^{-1})(0.23888 \text{ kcal}) \quad (18)$$

$$\Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = -45.41 \text{ kcal} \quad (19)$$

## Paso 5: Diferencia entre las dos cantidades G4

$$\Delta\Delta H^{\ominus}(\text{CH}_3\text{OH}) = \text{G4 Entalpía} - \text{G4 (0 K)} \quad (20)$$

$$\Delta\Delta H^{\ominus}(\text{CH}_3\text{OH}) = -115.647489 \text{ h} - (-115.651767) \text{ h} \quad (21)$$

$$\Delta\Delta H^{\ominus}(\text{CH}_3\text{OH}) = (0.004278 \text{ h})(2625.4997480 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (22)$$

$$\Delta\Delta H^{\ominus}(\text{CH}_3\text{OH}) = 11.23188 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (23)$$



## Paso 6: Entalpía de formación a $T = 298 \text{ K}$

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) &= \Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta\Delta H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) \dots \\ &\dots - (\Delta\Delta H^\ominus(\text{C}) + 2\Delta\Delta H^\ominus(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\Delta\Delta H^\ominus(\text{O}_2)) \quad (24)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) &= -190.11264 \text{ kJ mol}^{-1} + 11.23188 \text{ kJ mol}^{-1} \dots \\ &\dots - (1.05100 + 2(8.46700) + \frac{1}{2}(8.67000)) \text{ kJ mol}^{-1} \quad (25)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) &= -190.11264 \text{ kJ mol}^{-1} \dots \\ &\dots + 11.23188 \text{ kJ mol}^{-1} - 22.3265 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (26)\end{aligned}$$

## Paso 6: Entalpía de formación a $T = 298 \text{ K}$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = -201.21 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (27)$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = (-201.21 \text{ kJ mol}^{-1})(0.23888 \text{ kcal}) \quad (28)$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = -48.06 \text{ kcal} \quad (29)$$

## Paso 7, 8 y 9: Energía interna

$$\begin{aligned} [H(298.15) - H(0)] &= 1315.1747 \text{ kJ mol}^{-1} + 3718.4568 \text{ kJ mol}^{-1} \dots \\ \dots + 3718.4568 \text{ kJ mol}^{-1} + 2478.9712 \text{ kJ mol}^{-1} &= 11.2310 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (30)$$

## Paso 10: Reemplazo de la energía interna

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) &= \dots \\ \dots - 190.1126 \text{ kJ mol}^{-1} + 11.2310 \text{ kJ mol}^{-1} - 22.3265 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}\tag{31}$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = -201.21 \text{ kJ mol}^{-1}\tag{32}$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = -48.06 \text{ kcal}\tag{33}$$

# Paso 11: Impresión de resultado

## Output de CH3OH-G4.txt en EnthalpyNIST

```
1 $. /computeEnthalpyNIST.x  CH3OH-G4.txt$
2 =====
3       New calculation of molecular enthalpies of formation
4
5       Enthalpies of formation of gaseous atoms at 0 and thermal
6       corrections for elements in their standard state at 298 K from:
7
8       NIST-JANAF Thermochemical Tables J. Physics Chem.
9       Data Monograph 9, 1998, 1-1951.
10 =====
11 Heats of formation:
12 OK          -190.11 kJ mol-1
13 OK          -45.41 kcal mol-1
14
15 Using Nicolaides method:
16 298K        -201.21 kJ mol-1
17 298K        -48.06 kcal mol-1
18
19 Using G4:
20 298K        -201.21 kJ mol-1
21 298K        -48.06 kcal mol-1
22 =====
```

# Código

## computeEnthalpyNIST.cc

```
1  #include <iostream>
2  #include <iomanip>
3  #include <string>
4  #include <vector>
5  #include <math.h>
6  #include "enthalpyinputdata.h"
7  #include "method.h"
8  #include "methodtype.h"
9  #include "enthalpyg4.h"
10 #include "enthalpyg3mp2.h"
11 #include "enthalpycbsqb3.h"
12 #include "enthalpycbsapno.h"
13 using std::string;
14 int main (int argc, char *argv[])
15 {
16     string inputname=argv[1];
17     EnthalpyInputData datainput;
18     datainput.ReadData(inputname);
19     Method method;
20     method.ComputeEnthalpy(datainput);
21     return 0;
22 }
```

# Clases

Los nombres de las clases utilizadas para este programa son:

- Enthalpyinputdata.
- Method.
- EnthalpyG4.
- EnthalpyG3.
- EnthalpyG3MP2.
- EnthalpyCBS-APNO.
- EnthalpyCBS-QB3.

## Clase Enthalpyinputdata

- Tipo de método.
- Número de especies atómicas.
- Energía G4 a 0 K.
- Entalpía G4 a 0 K.
- Número atómico y número de átomos .
- Tipo de molécula (lineal o no lineal).
- Tipo de aproximación usada (Nicolaidés o Rotor Rígido y Oscilador Armónico).
- Número de modos de vibración.
- Frecuencias vibracionales de la molécula.



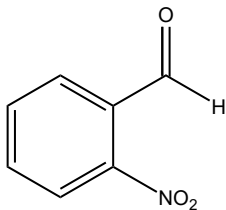
## Clase Method

La clase Method se utiliza para seleccionar el tipo de método que se realizó en Gaussian, y así, devolver valores específicos para los átomos de hidrógeno, carbono, oxígeno, nitrógeno, flúor y azufre.

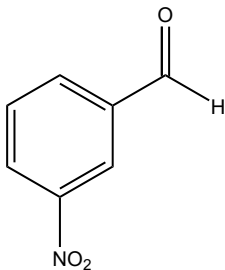
## Clases EnthalpyG4 y variantes

El trabajo de esta clase y sus variantes (EnthalpyG3, EnthalpyG3MP2, EnthalpyCBS-APNO y EnthalpyCBS-QB3) es realizar las operaciones aritméticas.

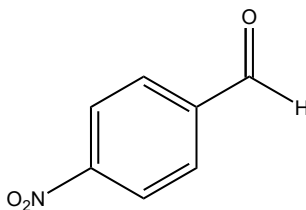
## Conjunto de pruebas



2NBA



3NBA



4NBA

**Figura:** Estructuras moleculares de 2-nitrobenzaldeído (2NBA), 3-nitrobenzaldeído (3NBA) y 4-nitrobenzaldeído (4NBA).

## Conjunto de pruebas: 2NBA, 3NBA y 4NBA

$\Delta_f H^\ominus (298.15\text{K}) \text{ kJ mol}^{-1}$		
n-NBA	Ximello <i>et al.</i> [1]	EnthalpyTajti
2NBAa	-28.19	-28.19
2NBAb	-36.25	-36.25
3NBAa	-53.82	-53.82
3NBAb	-55.46	-55.46
4NBAa	-53.84	-53.84

**Cuadro:** Entalpías de formación en fase gaseosa obtenidas mediante el método G4 de Gaussian de 2NBA, 3NBA y 4NBA a  $T = 298 \text{ K}$  y  $p^\ominus = 0.1 \text{ MPa}$ , reportadas por Ximello *et al.*

[1] Ximello A., Ramos F., Rojas A., Hernández-Pérez J. M., Camarillo E. A., Solano-Altamirano J. M., Sandoval-Lira J., y Flores H., *J. Chem. Eng.* 65, 4935 (2020).

## Conjunto de pruebas: 2NBA, 3NBA y 4NBA

$\Delta_f H^\ominus (298.15\text{K}) \text{ kJ mol}^{-1}$		
n-NBA	Ximello <i>et al.</i> [1]	EnthalpyNIST
2NBAa	-36.42	-36.42
2NBAb	-26.60	-26.60
3NBAa	-54.94	-54.94
3NBAb	-53.19	-53.19
4NBAa	-52.91	-52.91

**Cuadro:** Entalpías de formación en fase gaseosa obtenidas mediante el método G3MP2 de Gaussian de 2NBA, 3NBA y 4NBA a  $T = 298 \text{ K}$  y  $p^\ominus = 0.1 \text{ MPa}$ , reportadas por Ximello *et al.* Obsérvese la segunda columna.

[1] Ximello A., Ramos F., Rojas A., Hernández-Pérez J. M., Camarillo E. A., Solano-Altamirano J. M., Sandoval-Lira J., y Flores H., *J. Chem. Eng.* 65, 4935 (2020).

## Conjunto de pruebas: 2NBA, 3NBA y 4NBA

$\Delta_f H^\ominus (298.15\text{K}) \text{ kJ mol}^{-1}$		
n-NBA	Ximello <i>et al.</i> [1]	EnthalpyArgonne
2NBAa	-35.01	-35.01
2NBAb	-25.19	-25.19
3NBAa	-53.52	-53.52
3NBAb	-51.78	-51.78
4NBAa	-51.50	-51.50

**Cuadro:** Entalpías de formación en fase gaseosa obtenidas mediante el método G3MP2 de Gaussian de 2NBA, 3NBA y 4NBA a  $T = 298 \text{ K}$  y  $p^\ominus = 0.1 \text{ MPa}$ , reportadas por Ximello *et al.* Obsérvese la segunda columna.

[1] Ximello A., Ramos F., Rojas A., Hernández-Pérez J. M., Camarillo E. A., Solano-Altamirano J. M., Sandoval-Lira J., y Flores H., *J. Chem. Eng.* 65, 4935 (2020).

# Conclusiones

- Se creó un programa de cómputo científico que calcula entalpías de formación de compuestos orgánicos a  $T = 298.15$  K con correcciones opcionales a la energía interna utilizando aproximaciones como Nicolaides *et al.*, rotor rígido y oscilador armónico, empleando archivos de salida de Gaussian09.
- Se implementaron otros métodos con un alto nivel de teoría y conjuntos de bases pequeñas, los cuales fueron: G3, G3MP2, CBS-APNO, CBS-QB3 y G4. De igual forma, se añadieron valores experimentales reportados por la comunidad científica: Tajti *et al.*, NIST y Argonne.

# Conclusiones

También, se lograron otros objetivos específicos:

- Los programas fueron diseñados para utilizarse a través de la línea de comandos en un sistema operativo de GNU/Linux, dando como resultado, una alta eficiencia en el flujo de trabajo.
- Se implementó una programación orientada a objetos que fragmentó el código en partes independientes, permitiendo así, reciclar el código para proyectos futuros.