

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

## TESIS

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

A la energía involucrada en una reacción química que relaciona la formación de 1 mol de un compuesto a partir de sus elementos en su forma más estable a  $p = 1$  bar y una temperatura dada, se le conoce como **entalpía de formación**.

# Calorimentría y cálculos *ab initio*



Figura: Servidor de cómputo y calorímetro de combustión.

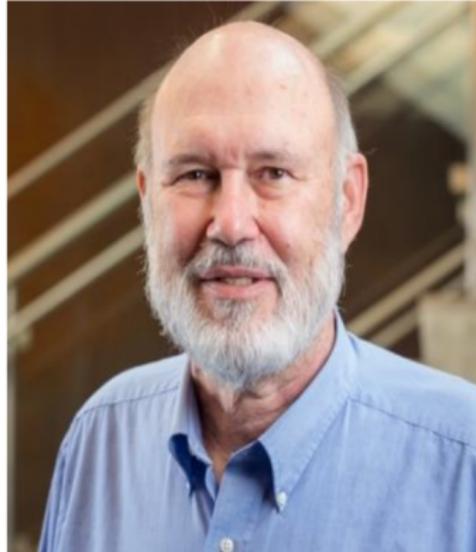
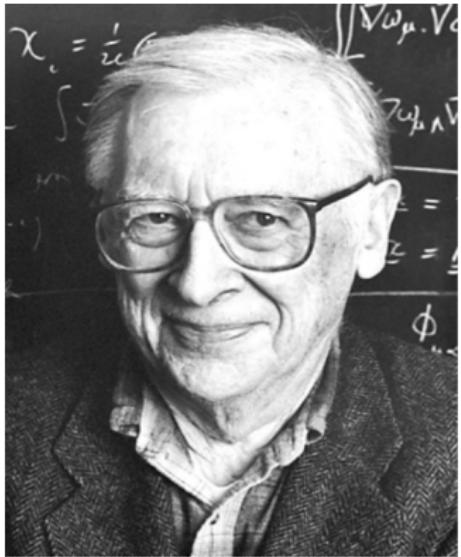
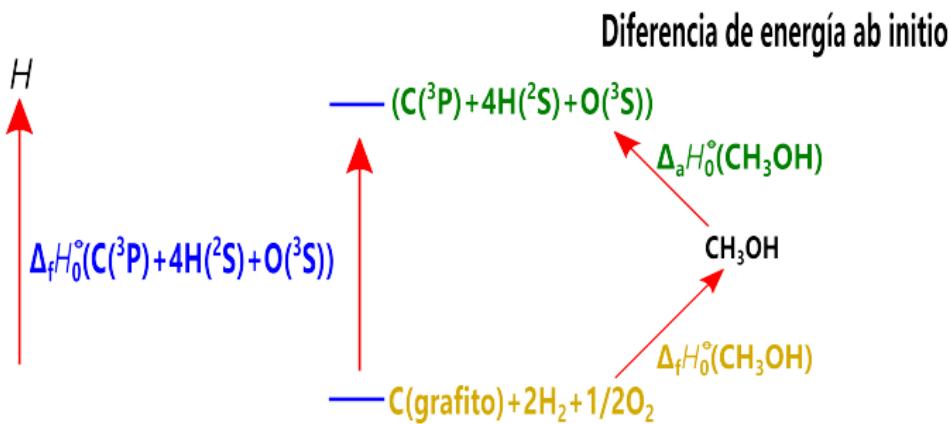


Figura: John Pople y Larry Curtiss.

# Método de atomización



$$\Delta_f H_{298}^\circ(CH_3OH) = \Delta_f H_0^\circ(CH_3OH) + \Delta\Delta H^\circ(CH_3OH) - (\Delta\Delta H^\circ(C) + \Delta\Delta H^\circ(H_2) + \frac{1}{2}\Delta\Delta H^\circ(O_2))$$

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

# Termodinámica estadística

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

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

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

$$[H(T) - H(0)]_{rot}^{lineal} = RT \quad (4)$$

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

$$\begin{aligned}[H(298.15) - H(0)] &= \dots \\ \dots [H(T) - H(0)]_{tras} + [H(T) - H(0)]_{rot} + [H(T) - H(0)]_{vib} \quad (6)\end{aligned}$$

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

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

# Aproximación de Nicolaides

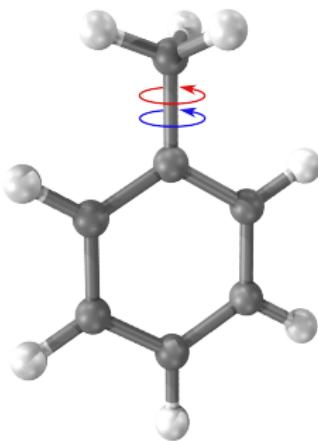


Figura: Molécula de tolueno.

Nicolaides *et al.* en 1996, publicaron un artículo en el que intentaron corregir los posibles errores cuando existen rotores internos en moléculas.

# Objetivos

## Objetivo general

Crear un conjunto de programas de cómputo científico que determinen 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 dichos programas con un lenguaje de programación orientado a objetos, de manera que sea posible fragmentar el código en partes independientes para futuros proyectos.

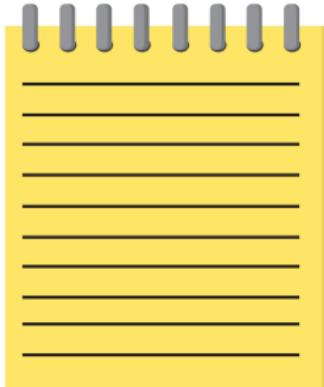
# Justificación

## 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

Archivo  
.log/.out de Gaussian



Archivo de entrada  
para EnthalpyProgram

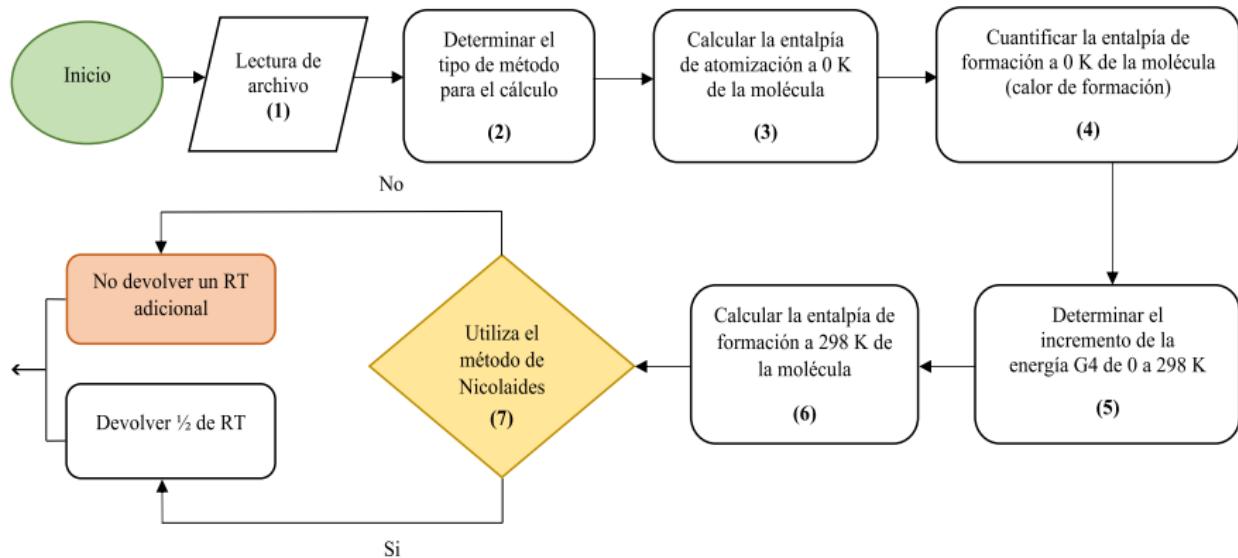


Script  
gendeltafhinputfile

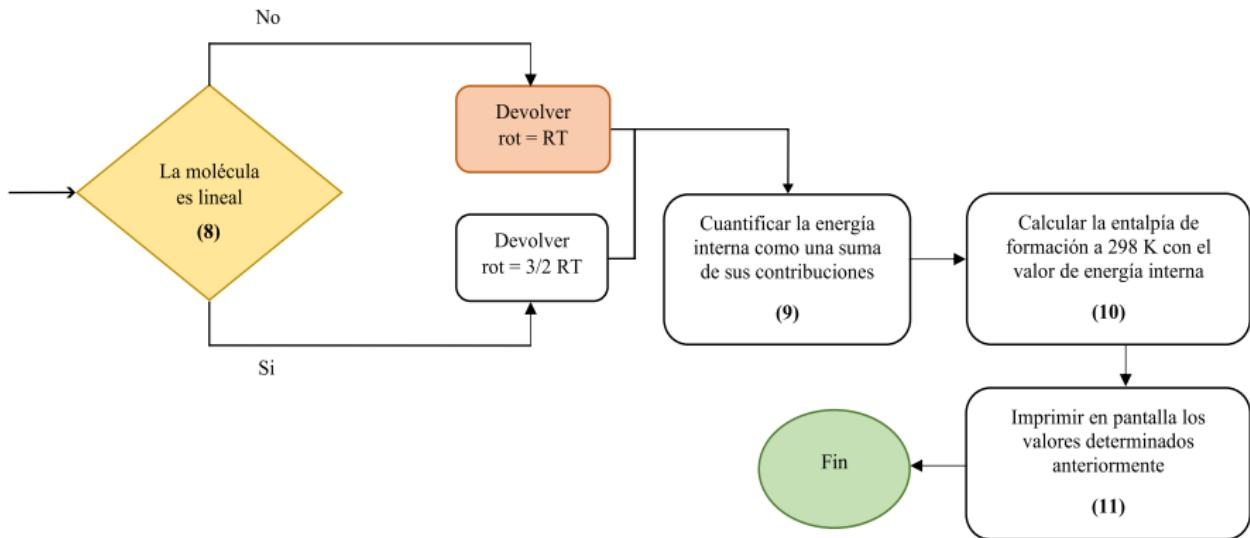
$$\Delta_f H_{298}^\ominus$$

Opciones

# Diagrama de flujo 1



## Diagrama de flujo 2



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

**Iniciar con la ecuación 9**

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

**Continuar con la ecuación 10**

$$\Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = \Delta_f H_0^\ominus(\text{C}({}^3\text{P}) + 4\text{H}({}^2\text{S}) + \text{O}({}^3\text{S})) - \Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) \quad (10)$$

**Seguir con la ecuación 11**

$$\Delta\Delta H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = \text{G4 Entalpía} - \text{G4 (0 K)} \quad (11)$$

**Proseguir con la ecuación 12**

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) &= \Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta\Delta H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) \\ &\quad - (\Delta\Delta H^\ominus(\text{C}) + 2\Delta\Delta H^\ominus(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\Delta\Delta H^\ominus(\text{O}_2)) \end{aligned} \quad (12)$$

**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 12**

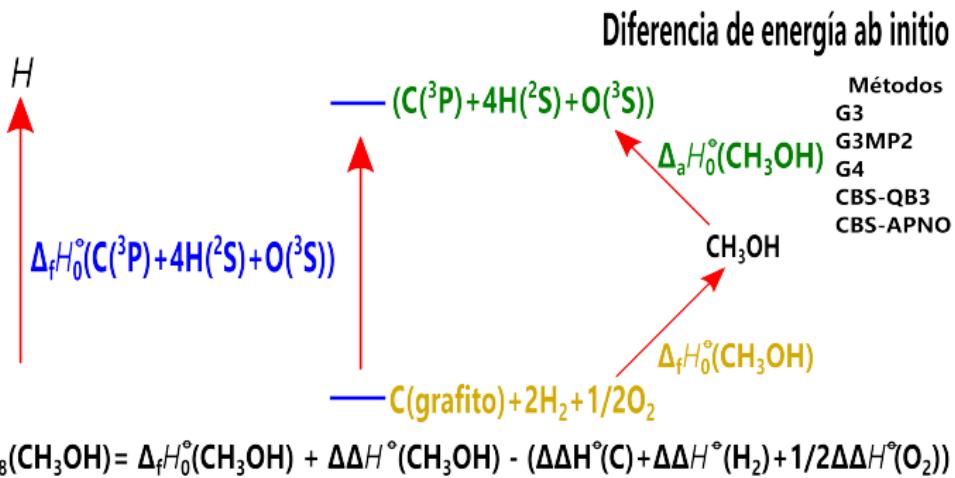
$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) &= \Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta\Delta H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) \\ &\quad - (\Delta\Delta H^\ominus(\text{C}) + 2\Delta\Delta H^\ominus(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\Delta\Delta H^\ominus(\text{O}_2)) \end{aligned} \quad (12)$$

# Paso 1: Lectura de archivo de entrada

## Datos de entrada de CH3OH-G4.txt

```
1 G4          #Categoria de metodo
2 3           #Numero de especies atomicas
3 -115.651767 #Energia G4
4 -115.647489 #Entalpia G4
5 1 4         #Numero atomico y numero de atomos
6 6 1         #Numero atomico y numero de atomos
7 8 1         #Numero atomico y numero de atomos
8 0           #Tipo de molecula (no lineal o lineal)
9 0           #Modelo de aprox. usada (Nicolaides o RR/OA)
10 12          #Numero de modos de vibracion
11 322.7598   #Frecuencias vibracionales de la molecula
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 2: Selección del método



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

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

$$\Delta_a H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = \dots$$

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

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

$$\Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = \dots$$

$$\dots = \Delta_f H_0^\ominus(\text{C}({}^3\text{P}) + 4\text{H}({}^2\text{S}) + \text{O}({}^3\text{S})) - \Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) \quad (10)$$

## Paso 5: Diferencia entre las dos cantidades G4

$$\Delta\Delta H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = \text{G4 Entalpía} - \text{G4 (0 K)} \quad (11)$$

## Paso 6: Entalpía de formación a $T = 298$ K

$$\Delta_f H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = \Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta\Delta H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) \dots \\ \dots - (\Delta\Delta H^\ominus(\text{C}) + 2\Delta\Delta H^\ominus(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\Delta\Delta H^\ominus(\text{O}_2)) \quad (12)$$

## Paso 7, 8 y 9: Energía interna

$$[H(298.15) - H(0)] = \dots$$

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

## Paso 10: Reemplazo de la energía interna

$$[H(298.15) - H(0)] = \dots$$

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

$$\Delta_f H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = \Delta_f H_0^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta\Delta H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) \dots$$

$$\dots - (\Delta\Delta H^\ominus(\text{C}) + 2\Delta\Delta H^\ominus(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\Delta\Delta H^\ominus(\text{O}_2))$$

# Paso 11: Impresión de resultado

## Datos de salida 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 (Nicolaides o Rotor Rígido y Oscilador Armónico).
- Número de modos de vibración.
- Frecuencias vibracionales de la molécula.

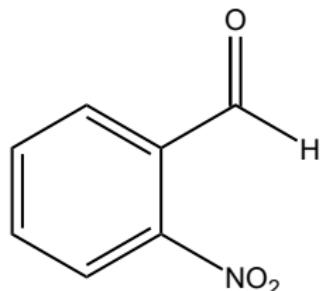
## Clase Method

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.

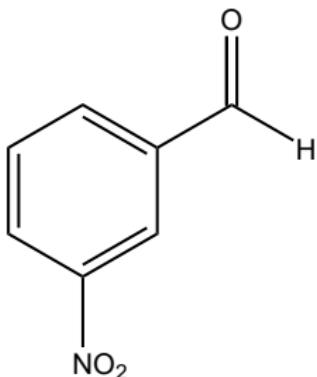
# Clases EnthalpyG4 y variantes

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

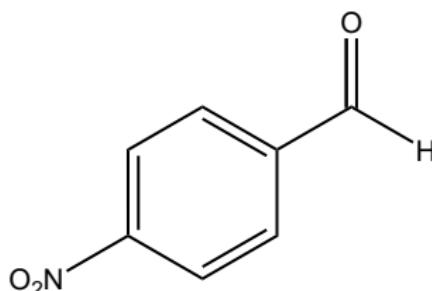
# Conjunto de pruebas



2NBA



3NBA



4NBA

**Figura:** Estructuras moleculares de 2-nitrobenzaldehído (2NBA), 3-nitrobenzaldehído (3NBA) y 4-nitrobenzaldehído (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]	Enthalpy Tajti
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 gasesosa obtenidas mediante el método G4 de Gaussian de 2NBA, 3NBA y 4NBA a  $T = 298 \text{ K}$  y  $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ , 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 gasesosa obtenidas mediante el método G3MP2 de Gaussian de 2NBA, 3NBA y 4NBA a  $T = 298 \text{ K}$  y  $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ , 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 gasesosa obtenidas mediante el método G3MP2 de Gaussian de 2NBA, 3NBA y 4NBA a  $T = 298 \text{ K}$  y  $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ , 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 conjunto de programas de cómputo científico que calculan entalpias de formación de compuestos orgánicos a  $T = 298.15\text{ K}$  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.