



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS

TÍTULO DE LA TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

ÉDGAR GARCÍA JUÁREZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JUAN MANUEL SOLANO ALTAMIRANO

CODIRECTOR DE TESIS:

DR. JULIO MANUEL HERNÁNDEZ PÉREZ

CIUDAD UNIVERSITARIA, PUEBLA, 2021

IN MEMORIAM

Norma Juárez Loeza

Mí madre, venerada hasta la eternidad

[...] Le aflojé su eterna bufanda dorada, le humedecí las sienes, le dí de beber y no me atreví a preguntar más. Me miró gravemente, rodeándome el cuello con sus brazos. Sentí el latido de su corazón, era como el de un pajarillo herido [...]

[...] Le estreché entre mis brazos como si fuera un niño pequeño. No obstante, al ver que su mirada se perdía en la lejanía, sentí como si se me escurriera en un abismo, sin poder hacer nada para detenerlo [...]

[...] Me quedé helado por la sensación de algo irreparable y comprendí lo difícil que sería no volver a oír aquella risa que era para mí, como una fuente en el desierto [...]

[...] Sé que ha vuelto a su planeta, pues al amanecer no encontré su cuerpo [...]

El principito
Antoine de Saint-Exupéry

Índice general

1. Introducción	1
2. Objetivo y Justificación	6
2.1. Objetivos	6
2.1.1. Objetivo General	6
2.1.2. Objetivos Particulares	6
2.2. Justificación	6
3. Marco teórico	8
4. Metodología	9
5. Resultados y discusión	10
5.1. Algoritmo (diseño del programa)	10
5.1.1. Paso 1 del diagrama de flujo general	12
5.1.2. Paso 2 del diagrama de flujo general	13
5.1.3. Paso 3 del diagrama de flujo general	14
5.1.4. Paso 4 del diagrama de flujo general	14
5.1.5. Paso 5 del diagrama de flujo general	15

ÍNDICE GENERAL

5.1.6. Paso 6 del diagrama de flujo general	16
5.1.7. Paso 7 del diagrama de flujo general	16
5.1.8. Paso 8 y 9 del diagrama de flujo general	17
5.1.9. Paso 10 del diagrama de flujo general	19
5.1.10. Paso 11 del diagrama de flujo general	20
5.2. Código	21
5.3. Conjunto de pruebas	23
5.3.1. Conjunto de pruebas: 2NBA, 3NBA y 4NBA	24
6. Conclusión	31
A. Funcionamiento del programa	32
B. Programas adicionales	36
B.1. EnthalpyNIST	36
B.2. EnthalpyTajti	37
B.3. EnthalpyArgonne	37
Referencias	38

Índice de figuras

5.1. Diagrama de flujo general	11
5.2. Molécula de metanol, utilizada para explicar el diagrama de flujo general del programa EnthalpyG4.	12
5.3. Estructuras moleculares del 2-nitrobenzaldehído (2NBA), 3-nitrobenzaldehído (3NBA) y 4-nitrobenzaldehído (4NBA).	23

Índice de tablas

5.1. Entalpías de formación en fase condesada del 2-nitrobenzaldehído (2NBA), 3-nitrobenzaldehído (3NBA) y 4-nitrobenzaldehído (4NBA) a $T = 298.15\text{ K}$ y $p^\circ = 0.1\text{ MPa}$, reportadas por Ximello y otros autores [1], obsérvese la segunda columna.	30
--	----

Introducción

Los ordenadores son máquinas potentes que podemos utilizar para resolver problemas de la vida cotidiana, sin embargo, su propósito original fue la implementación de funciones aritméticas en los circuitos electrónicos que contiene para, posteriormente, configurarse y hacer cálculos algebraicos en ella. Este fue uno de los grandes logros de la comunidad científica en el siglo XX. Actualmente, su uso en las ciencias es fundamental y el desarrollo del cómputo creó una nueva rama de la química, la **química computacional**. La sorprendente evolución de las matemáticas, la física y la química teórica han contribuido al florecimiento de la química computacional, al proveernos de conceptos, modelos teóricos, métodos numéricos y analíticos más eficientes que se han incorporado en algoritmos programables. Es posible calcular geometrías moleculares, equilibrios de reacciones, espectros y otras propiedades físicas y químicas con las herramientas de esta nueva rama. Existen compuestos que son muy reactivos para ser aislados y por eso, son incapaces de ser estudiados por métodos comunes de laboratorio. Este tipo de moléculas pueden estudiarse con métodos computacionales, desde luego, no debe considerarse a la química computacional como una rival de las técnicas experimentales tradicionales, ambas logran resultados que son imposibles de obtener de forma individual. Podemos decir entonces que la química computacional es una disciplina que comprende todos aquellos aspectos de la investigación en química que se benefician de la aplicación de los ordenadores [2]. Las simulaciones efectuadas por computadoras tienen varias ventajas:

1. Son más económicas y rápidas que los experimentos físicos.
2. Pueden resolver un amplio margen de problemas que los que se podrían resolver con equipos de laboratorio específicos o de tecnología actual.
3. Los cálculos sólo están limitados por la velocidad del ordenador y la capacidad de memoria de éste.

La química computacional puede dividirse en dos categorías; métodos de mecánica molecular y métodos de mecánica cuántica. Los métodos de mecánica molecular (MM) se fundamentan en las leyes de la mecánica clásica, consideran a los átomos como partículas puntuales dotadas de masa y carga, unidos por enlaces que pueden ser tratados como resortes.

Por otro lado, los métodos que tienen como fundamento la mecánica cuántica, emplean la ecuación de Schrödinger para describir una molécula con un tratamiento directo de la estructura electrónica abordada a través de métodos *ab initio* (significa “desde el principio” y se refiere a que en este tipo de cálculos se emplean constantes fundamentales de la física) y métodos *semiempíricos* (se ocupan parámetros cuyos valores son ajustados con datos experimentales de cálculos *ab initio*). Los métodos *ab initio* y los métodos *semiempíricos*, se enfocan en las predicciones de las propiedades de los sistemas atómicos y moleculares. Es importante recalcar que, no existe un método "mejor" que otro porque todo dependerá del sistema a analizar, los recursos de cómputo disponibles y la precisión requerida. Adicionalmente, hay dos factores importantes para elegir un método de cálculo adecuado; la naturaleza de la molécula y los parámetros conocidos de ella [2].

Las magnitudes más relevantes que pueden ser determinadas con cierta facilidad empleando cálculos de estructura electrónica son:

1. Entalpía de formación
2. Entropía
3. Energía libre de Gibbs

Estos valores son fundamental porque brindan información acerca de la estabilidad y la termodinámica de las moléculas. A partir de ello, es posible entender los efectos que tienen los procesos químicos.

Cuándo, en una reacción se obtiene 1 mol de un compuesto a partir de sus elementos en su forma más estable, a la energía involucrada en la formación de calor se le conoce como **entalpía de formación** y se representa como ΔH_f° . Una forma de determinar la ΔH_f° es calcinar un compuesto dentro de una bomba calorimétrica y cuantificar el cambio de temperatura, para calcular la cantidad de calor involucrado en esa reacción. Teóricamente, es posible obtener la entalpía de formación haciendo uso de tablas, existen extensas tabulaciones de entalpías de formación determinadas experimentalmente [3, 4]. No obstante, también es posible cuantificar la entalpía de formación mediante cálculos *ab initio* [5]. Esta última opción es valiosa porque (1) es mucho más sencillo y económico que hacer un experimento termoquímico, (2) existen compuestos que no han sido medidos ni tabulados y (3) hay compuestos que son altamente reactivos, o compuestos de interés biológico que están disponibles sólo en pequeñas cantidades, por lo tanto, no es posible someterlos a rígidos protocolos experimentales, *v.gr.* reacciones de combustión [5].

La precisión de un cálculo computacional en la energía, varía notablemente con el nivel de teoría y con el tipo de base de cálculo ocupada. Afortunadamente, existen metodologías que permiten conocer la energía con una precisión de $\pm 2\text{kJ/mol}$, respecto a una determinación experimental. Estos métodos constan de secuencias de cálculos predefinidos y son combinados para lograr valores muy precisos con costos computacionales aceptables, fueron introducidos por Pople y otros autores [2]. Una categoría muy popular son las denominadas teorías gaussian-n y se usan para el cálculo de energías en sistemas moleculares que contienen átomos desde el hidrógeno hasta el de cloro, su objetivo es desarrollar procedimientos generales, de amplia aplicabilidad para cualquier molécula y ser capaz de reproducir valores termoquímicos experimentales con la precisión antes mencionada. Algunos de esos métodos son: Gn (G1, G2, G3, G4).

Existen otras técnicas como CBS-N (CBS-APNO y CBS-QB3) [8], pero en este trabajo abordaremos exclusivamente los método Gn del software Gaussian. En términos prácticos hay cuatro pasos generales en estos procedimientos:

1. Elección de la geometría molecular a un nivel bajo (Hartree-Fock o B3LYP).
2. Selección de una base.
3. Especificación de la energía de correlación electrónica.
4. Determinación de las constantes rotacionales, traslacionales y vibracionales.

La teoría G4 es un procedimiento en el que se realiza una secuencia de cálculos sustentados en la teoría de orbitales moleculares (*ab initio*) y ha sido muy empleada en el cálculo de energías de enlace, entalpías de formación, potenciales de ionización y afinidades electrónicas [2, 4]. Los pasos en un cálculo en la teoría G4 son los siguientes:

1. Obtención de la estructura de equilibrio en un nivel B3LYP/6-31G(2*df*,*p*).
2. Especificación de las frecuencias armónicas.
3. Determinación de límite de energía Hartree-Fock.
4. Corrección de la energía.
5. Evaluación de la energía MP4/6-31G(*d*), correcciones del paso anterior y combinación aditiva con el paso 3.
6. Especificación de un nivel alto (HLC) con parámetros empíricos.
7. Obtención de la energía total a $T = 0$ K con una corrección en la energía de punto zero obtenida en el paso 2.

Estos siete pasos son utilizados para ensamblar la energía molecular como una suma de varias diferencias de energía y un incremento empírico en la energía final (la “corrección de nivel superior”) basado en el número de electrones apareados y no apareados [9].

En química computacional hay tres enfoques principales que predicen entalpías de formación utilizando la teoría Gn.

- Método de atomización.
- Método de formación.
- Método de reacción isodésmica.

De los 3 enfoques anteriores, el método de atomización da mejores resultados, especialmente para moléculas orgánicas y es conceptualmente el más sencillo, porque se basa en la ruptura de enlaces de una molécula para obtener a sus átomos en fase gaseosa [7]. Sin embargo, el ajuste de la entalpía de formación de 0 K a 298.15 K, que es la diferencia entre las dos cantidades del método G4 proporcionadas en el resumen termoquímico al final de cálculo, puede ser mejorada al hacer correcciones térmicas. La Termodinámica Estadística permite obtener el valor de la energía interna a 298.15 K al separar la función de partición en un producto de sus componentes traslacionales, rotacionales, vibracionales, electrónicos y nucleares [6, 7]. En dichas componentes existen aportaciones de $\frac{3}{2}$ RT para la contribución traslacional, $\frac{3}{2}$ RT para la contribución rotacional (RT para moléculas lineales) y un RT adicional para convertir la energía en entalpía (el llamado término PV). Además, la aproximación del rotor rígido - oscilador armónico puede ser utilizada para el componente vibracional junto con la aproximación de Nicolaides y otros autores [6, 7]. Las contribuciones de los términos electrónicos y nucleares son ignorados (es decir, las funciones de partición correspondientes se establecen en la unidad). No obstante, este procedimiento suelen ser demasiado tediosos cuando se examinan de forma manual (por la exagerada cantidad de expresiones algebraicas que deben ser evaluadas de forma continua). Por lo tanto, es necesario contar con una herramienta que permita optimizar el tiempo que requieren estos cálculos.

En relación con todo lo descrito anteriormente, es necesario un algoritmo de cómputo que determine la entalpía de formación de compuestos orgánicos a $T = 298.15$ K con correcciones en la energía interna, utilizando archivos de salida del software *Gaussian*.

Objetivo y Justificación

2.1. Objetivos

2.1.1. Objetivo General

Crear un conjunto de programas de cómputo científico que determinen la entalpía de formación de compuestos orgánicos a $T = 298.15$ K con correcciones en la energía interna, empleando archivos de salida del software Gaussian.

2.1.2. Objetivos Particulares

- Diseñar una programación que sea capaz de utilizarse a través de una línea de comandos en un sistema operativo de GNU/Linux.
- Implementar un lenguaje de programación orientado a objetos que permita fragmentar el código en partes independientes para futuros proyectos.

2.2. Justificación

El desarrollo del software científico de alto rendimiento en termoquímica es una de las principales líneas de investigación de nuestro grupo. Por lo tanto, el cálculo de funciones

termodinámicas de forma optimizada, dará como resultado una alta eficiencia en el flujo de trabajo.

Capítulo 3

Marco teórico

Seguramente el concepto de energía sea el más usado, conocido e importante en ciencias. A pesar de su gran empleo en la actualidad, fue desarrollado con lentitud a lo largo de los siglos y culminó con ley de la conservación de la energía. La energía se define como la capacidad de realizar un trabajo, por lo tanto, existe una gran cantidad de manifestaciones de la energía, y el calor es quizá, la manifestación de energía más común. Es importante recordar que el calor no se considera como algo almacenado dentro de un cuerpo. Al igual que el trabajo, existe sólo como energía transitoria que va de un cuerpo a otro o entre un sistema y su medio. En termodinámica, la entalpía es una propiedad que depende de la cantidad de energía de un sistema.

Capítulo 4

Metodología

Resultados y discusión

La esencia de esta tesis fue la creación de un conjunto de programas de cómputo científico que calculan entalpías de formación de compuestos orgánicos a $T = 298.15\text{ K}$ partiendo de archivos de salida de **Gaussian09**. En consecuencia, es necesaria una explicación detallada de todo esto. Por lo que he dividido esta descripción en dos secciones; el algoritmo y su uso para la obtención de resultados.

Es importante mencionar que los programas creados fueron inspirados por un programa de cómputo científico que también calcula entalpías de formación de compuestos orgánicos, el lenguaje de programación usado fue **FORTRAN** en su versión 90. Dicho programa fue creado a inicios del año 2000 por el coasesor de esta tesis, **Dr. Julio Manuel Pérez Hernández**.

5.1. Algoritmo (diseño del programa)

La entalpía de formación fue calculada a partir del método de atomización [5] y varias correcciones térmicas de la energía interna [7]. La Termodinámica Estadística nos permitió separar la función de partición en un producto de los componentes traslacionales, rotacionales, vibracionales, electrónicas y nucleares, con la finalidad de obtener la función de estado de nuestro interés [6]. Todo ello, culminó en la creación de varios programas de cómputo que automatizan el cálculo de entalpías de formación. Además, se produjo una versión cuya

arquitectura de software permitirá en un futuro, añadir métodos diferentes de una manera rápida [8, 9]. El procedimiento general se observa en el siguiente diagrama de flujo (véase la figura 5.1). A continuación, se explica a detalle cada uno de los pasos del diagrama de flujo general junto con un ejemplo. Para esto, se eligió al metanol (figura 5.2), que llamaremos desde ahora como **molécula X** (Mol.X).

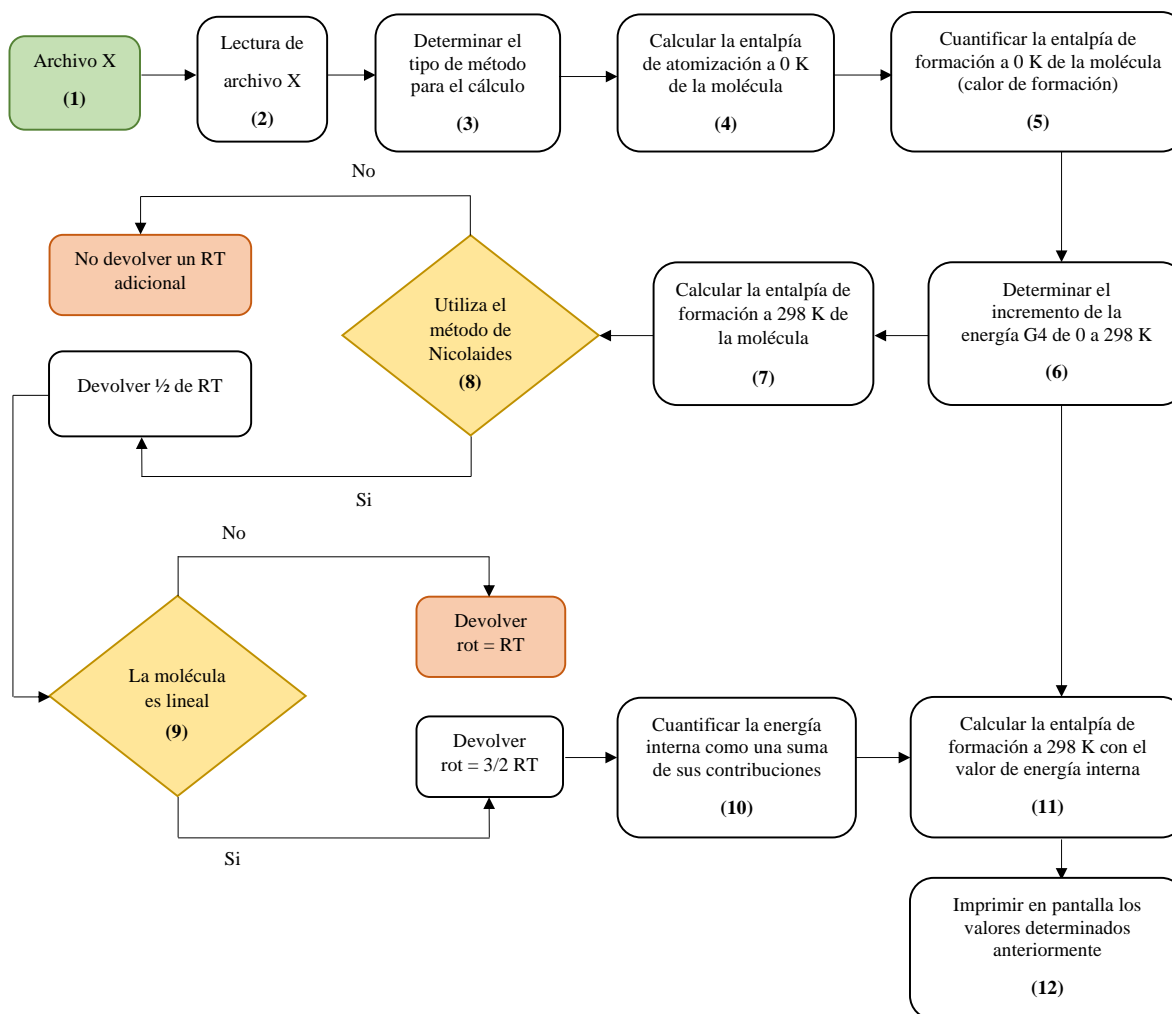


Figura 5.1: Diagrama de flujo general

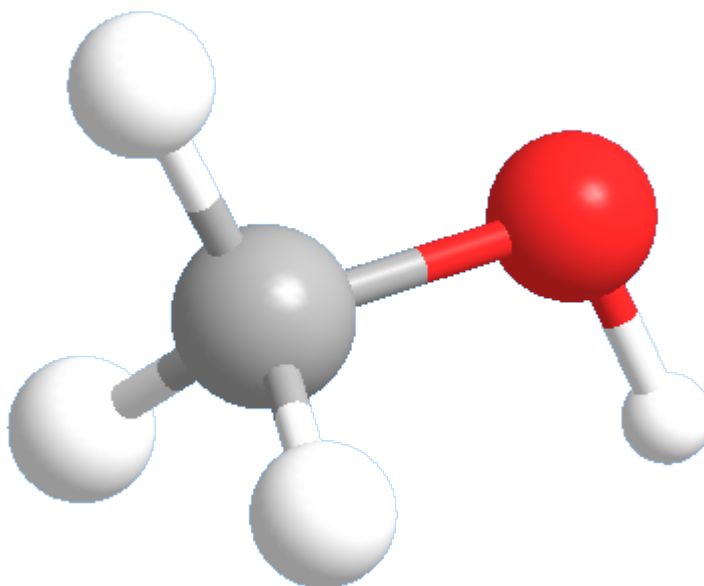


Figura 5.2: Molécula de metanol, utilizada para explicar el diagrama de flujo general del programa EnthalpyG4.

5.1.1. Paso 1 del diagrama de flujo general

El programa comienza con el uso de un archivo de entrada que contiene la información necesaria de la molécula para iniciar con la lectura de los datos. Para la **molécula X**, el archivo de entrada tendrá la siguiente forma:

```

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

```

5.1.2. Paso 2 del diagrama de flujo general

Ahora, se leerá el archivo de entrada de la siguiente forma:

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 y Oscilador Armónico).
8. Número de modos de vibración.

9. Frecuencias vibracionales de la molécula.

Las líneas 1, 2, 3, 4 y 5 siempre se encargarán de leer la categoría del método, el número de especies atómicas, la energía G4 a $T = 0$ K, la entalpía G4 a $T = 0$ K, el número atómico y el número de átomos, respectivamente. Mientras que las líneas 6, 7, 8 y 9 no siempre ocuparan el mismo lugar, porque éstas, dependen de líneas anteriores.

Por ejemplo, para la **molécula X**, el número de especies atómicas serán tres: Hidrógeno, Carbono y Oxígeno. En consecuencia, la línea 5 se repetirá tres veces para las especies mencionadas. Después, se leerá el tipo de molécula (lineal o no lineal), posteriormente, el modelo de aproximación usada (Nicolaidis o Rotor Rígido y Oscilador Armónico), por último, el número de modos de vibración que influirá en las frecuencias vibracionales de la molécula. Al terminar el proceso de lectura, toda esta información es almacenada en variables específicas del programa.

5.1.3. Paso 3 del diagrama de flujo general

Como tercer paso en el diagrama general se encuentra la determinación del método utilizado, que es indispensable para comenzar con los cálculos. **EnthalpyNIST** (uno de los 3 programas creados) cuenta con varios métodos, pero en nuestra explicación utilizaremos el método **G4** de **Gaussian09** (véase el apéndice B para obtener información sobre otros métodos de Gaussian09). Hecho esto, el programa tiene la certeza de que datos ocupar para las especies atómicas antes leídas. Aunque el programa tiene únicamente los métodos **G4**, **G3**, **G3MP2**, **CBS-APNO** y **CBS-QB3**, es posible incorporar otros métodos de **Gaussian** (véase el apéndice A).

5.1.4. Paso 4 del diagrama de flujo general

En este paso se realiza el cálculo de la entalpía de atomización a $T = 0$ K de la molécula. Aquí se utilizan los valores del método G4 para cada uno de los átomos presentes en la **molécula X**, la cantidad estequiométrica de estos y la entalpía G4 de la molécula a $T = 0$ K (véase las

ecuaciones 5.1 y 5.2). Para concluir, se realiza una conversión de unidades de energía (hartree a kJ). Obsérvese las ecuaciones 5.4 y 5.5.

$$\Delta H_{a0}^{\ominus}(CH_3OH) = \Delta H_{0K}^{total}(C(^3P) + 4H(^2S) + O(^3S)) - \Delta E_{0K}^{total}(CH_3OH) \quad (5.1)$$

$$\Delta H_{a0}^{\ominus}(CH_3OH) = -37.834170 + 4(-0.501420) - 75.045500 - (-115.651767) h \quad (5.2)$$

$$\Delta H_{a0}^{\ominus}(CH_3OH) = -114.885349 + 115.651767 h \quad (5.3)$$

$$\Delta H_{a0}^{\ominus}(CH_3OH) = (-0.766417 h)(2625.4997480 kJ \cdot mol^{-1}) \quad (5.4)$$

$$\Delta H_{a0}^{\ominus}(CH_3OH) = 2012.2276 kJ \cdot mol^{-1} \quad (5.5)$$

5.1.5. Paso 5 del diagrama de flujo general

Hecho lo anterior, se realiza el cálculo de la entalpía de formación a $T = 0$ K de la molécula. Nuevamente, se utilizan valores experimentales para cada uno de los átomos presentes en la molécula junto con su cantidad específica y el valor de la entalpía de atomización a $T = 0$ K obtenido anteriormente (ecuaciones 5.6 y 5.7). Al valor obtenido en este paso se le conoce como **calor de formación** (ecuación 5.9). Por último, se realiza una conversión de unidades de energía (kJ a kcal), ver las ecuaciones 5.10 y 5.11.

$$\Delta H_{f0}^{\ominus}(CH_3OH) = \Delta H_{f0}^{\ominus}(C(^3P) + 4H(^2S) + O(^3S)) - \Delta E_{f0}^{\ominus}(CH_3OH) \quad (5.6)$$

$$\Delta H_{f0}^{\ominus}(CH_3OH) = 711.185 + 4(216.03500) + 246.7900 - 2012.2276 kJ \cdot mol^{-1} \quad (5.7)$$

$$\Delta H_{f0}^{\ominus}(CH_3OH) = 1822.115 - 2012.2276 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.8)$$

$$\Delta H_{f0}^{\ominus}(CH_3OH) = -190.1126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.9)$$

$$\Delta H_{f0}^{\ominus}(CH_3OH) = (-190.1126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})(0.023888 \text{ kcal}) \quad (5.10)$$

$$\Delta H_{f0}^{\ominus}(CH_3OH) = -45.41 \text{ kcal} \quad (5.11)$$

5.1.6. Paso 6 del diagrama de flujo general

El paso 6 se encarga de cuantificar la diferencia entre las dos cantidades G4 (T = 0 K y T = 298.15 K) leídas en el paso 1 (ecuación 5.13). Además, se realiza una conversión de unidades de energía (hartree a kJ), ecuaciones 5.14 y 5.15.

$$\Delta \Delta H^{\ominus}(CH_3OH) = G4\text{Entalpia} - G4(0K) \quad (5.12)$$

$$\Delta \Delta H^{\ominus}(CH_3OH) = -115.647489 - (-115.651767) h \quad (5.13)$$

$$\Delta \Delta H^{\ominus}(CH_3OH) = (0.004278)(2625.4997480 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (5.14)$$

$$\Delta \Delta H^{\ominus}(CH_3OH) = 11.23188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.15)$$

5.1.7. Paso 7 del diagrama de flujo general

En el paso 7 se obtiene el valor de la entalpía de formación a T = 298.15 K (sumando el calor de formación, la diferencia de las dos cantidades G4 y restando los incrementos correspondientes para los elementos de la molécula en sus estados estándar), en consecuencia, son

usados los valores obtenidos en los pasos 5 y 6 (veáse las ecuaciones 5.16, 5.17, 5.18 y 5.19). Finalmente, se realiza una conversión de unidades de energía de kJ a kcal (ecuaciones 5.20 y 5.21).

$$\Delta H_{f298}^{\ominus}(CH_3OH) = \Delta H_{f0}^{\ominus}(CH_3OH) + \Delta \Delta H^{\ominus}(CH_3OH) - (\Delta \Delta H^{\ominus}(C) + 2\Delta \Delta H^{\ominus}(H_2) + \frac{1}{2}\Delta \Delta H^{\ominus}(O_2)) \quad (5.16)$$

$$\Delta H_{f298}^{\ominus}(CH_3OH) = -190.1126 + 11.23188 - (1.05100 + 2(8.46700) + \frac{1}{2}(8.67000)) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.17)$$

$$\Delta H_{f298}^{\ominus}(CH_3OH) = -190.1126 + 11.23188 - 22.3265 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.18)$$

$$\Delta H_{f298}^{\ominus}(CH_3OH) = -201.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.19)$$

$$\Delta H_{f298}^{\ominus}(CH_3OH) = (-201.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})(0.023888 \text{ kcal}) \quad (5.20)$$

$$\Delta H_{f298}^{\ominus}(CH_3OH) = -48.06 \text{ kcal} \quad (5.21)$$

5.1.8. Paso 8 y 9 del diagrama de flujo general

Los pasos 8 y 9 son de los más importantes del programa, porque calculan la energía interna (paso 6) a partir de la física estadística. Se inicia con dos sentencias de condición que evalúan parámetros de la molécula, como son:

1. Qué tipo de modelo de aproximación usar.
2. El número de modos de vibración.

3. Frecuencias vibracionales.

4. Si es lineal o no lo es.

El tipo de aproximación usada solo puede tener dos valores, 0 y 1. Sí el archivo de entrada de la molécula muestra un valor de 0 significa que será usada la aproximación de Nicolaidis y otros [7] (no tomara en cuenta las frecuencias vibraciones de la molécula menores a 260 cm^{-1} y devolverá $\frac{1}{2}$ de RT para la contribución vibracional por cada frecuencia que sea menor a 260 cm^{-1}). Y sí el valor es 1, la aproximación del rotor rígido y el oscilador armónico [6] sera usada para los cálculos.

También existen dos posibles valores en el archivo de entrada para el parámetro de la linealidad de la molécula. Un valor de 1 devolverá un RT en la contribución rotacional, en cambio, sí el valor es 0, el condicional retornará un $\frac{3}{2}$ de RT en la contribución rotacional.

Después, inicia una estructura de control que se repetirá el mismo número de veces que el número de modos de vibración de la molécula (una molécula que tiene N especies atómicas puede tener solamente $3N - 6$ modos fundamentales de vibración para una molécula no lineal, o $3N - 5$ si la molécula es lineal).

La iteración usa fórmulas que provienen de la termodinámica estadística [6] (ecuación 5.22, 5.23 y 5.24) y permiten calcular la energía interna como una suma de las contribuciones vibracionales, rotacionales, traslacionales y electrónicas (ecuación 5.26), donde R es la constante de los gases, T es la temperatura en Kelvin, h es la constante de Planck, v_i es el número de onda n -ésimo de la molécula, k es la constante de Boltzmann y e es el número de Euler.

La contribución traslacional siempre tendrá el valor de $\frac{3}{2}RT$ para cualquier molécula (ecuación 5.24). Además, se agrega un RT adicional a la energía interna para convertir la energía en entalpía (el llamado término PV, ecuación 5.25). Cabe aclarar, que el valor obtenido en la primera iteración es acumulativo para los subsecuentes. Concluida la determinación, se devuelve la suma total de la energía interna.

$$[H(T) - H(0)]_{vib} = RT \sum_i \left(\frac{hv_i}{kT} \right) \left(\frac{e^{-\frac{hv_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{hv_i}{kT}}} \right) \quad (5.22)$$

$$[H(T) - H(0)]_{rot} = \frac{3}{2}RT \quad (5.23)$$

$$[H(T) - H(0)]_{tras} = \frac{3}{2}RT \quad (5.24)$$

$$PV = RT \quad (5.25)$$

$$[H(298.15) - H(0)] = [H(T) - H(0)]_{vib} + [H(T) - H(0)]_{rot} + [H(T) - H(0)]_{tras} + PV \quad (5.26)$$

Para la **molécula X** el número de modos de vibración será 12 (es una molécula no lineal), por lo consiguiente, la ecuación 5.22 se repetirá 12 veces con cada una de las frecuencias de la molécula. El resultado final es la suma de las contribuciones de la energía interna, véase la ecuación 5.27.

$$[H(298.15) - H(0)] = 1315.1747 + 3718.4568 + 3718.4568 + 2478.9712 = 11.2310 kJ \cdot mol^{-1} \quad (5.27)$$

5.1.9. Paso 10 del diagrama de flujo general

El paso 10 simplemente reemplaza el valor obtenido anteriormente (energía interna), por el valor calculado en el paso 6 en la determinación de la entalpía de formación a $T = 298.15$ K, es decir, en el paso 7. Para terminar, se hace una conversión de unidades de energía (kJ a kcal).

$$\Delta H_{f298}^{\ominus}(CH_3OH) = -190.1126 + 11.2310 - 22.3265 kJ \cdot mol^{-1} \quad (5.28)$$

$$\Delta H_{f298}^{\ominus}(CH_3OH) = -201.21 kJ \cdot mol^{-1} \quad (5.29)$$

$$\Delta H_{f298}^{\ominus}(\text{CH}_3\text{OH}) = -48.06 \text{ kcal} \quad (5.30)$$

5.1.10. Paso 11 del diagrama de flujo general

El último paso de diagrama se encarga de devolver los valores calculados anteriormente, imprimiéndolos en la pantalla a través de la línea de comandos de siguiente forma:

```

1 ./computeEnthalpyG4.x CH3OH-G4.txt
2
3 =====
4     New calculation of molecular enthalpies of formation
5
6     Enthalpies of formation of gaseous atoms at 0 K and thermal
7     corrections for elements in their standard state at 298.15 K
8     from:
9
10        NIST-JANAF Thermochemical Tables J. Physics Chem.
11        Data Monograph 9, 1998, 1-1951.
12
13 =====
14 Heats of formation:
15
16 0K          -190.11 kJ mol-1
17 0K          -45.41 kcal mol-1
18
19
20 Using Nicolaidis method:
21 298K         -201.21 kJ mol-1
22 298K         -48.06 kcal mol-1
23
24 Using G4 Enthalpy:

```

21	298K	-201.21 kJ mol ⁻¹
22	298K	-48.06 kcal mol ⁻¹
23	=====	

5.2. Código

El lenguaje de programación utilizado para la creación de estos programas se conoce como c++. El motivo principal de su uso fue la implementación de una programación orientada a objetos que fragmentó el código en partes independientes, permitiendo así, reciclar el código para futuros proyectos [10]. A continuación, se explican las diferentes clases que existen en este programa.

Clases

Ahora se enlistan los nombres de las clases utilizadas para estos programas:

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

Clase Enthalpyinputdata

Enthalpyinputdata se encarga de leer los datos (provenientes de Gaussian09) del archivo de entrada. Los datos que lee esta clase son:

- 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 (Nicolaidies o Rotor Rígido y Oscilador Armónico)
- Número de modos de vibración
- Frecuencias vibracionales de la molécula

La finalidad de esta clase es determinar la información indispensable para comenzar con el cálculo de la entalpía de formación.

Clase Method

La clase Method es utilizada 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 para obtener el calor de formación de la molécula, la entalpía de formación a $T = 298.15$ K por el método de atomización y la entalpía de formación a $T = 298.15$ K con correcciones en la energía interna. Para concluir, imprime los resultados a través de la línea de comandos.

5.3. Conjunto de pruebas

Es fundamental corroborar que los programas funcionan de forma correcta, por lo que se realizaron pruebas con moléculas que cuentan con entalpías de formación conocidas y que han sido reportadas en la literatura científica [1]. Las moléculas elegidas son isómeros del nitrobenzaldeído (figura 5.3) y son:

- 2-nitrobenzaldeído (2NBA)
- 3-nitrobenzaldeído (3NBA)
- 4-nitrobenzaldeído (4NBA)

Los derivados de nitrobenzaldeído son compuestos aromáticos que tienen un gran número de aplicaciones. Entre ellos se encuentran los intermediarios en la preparación de productos químicos de alto valor agregado, pesticidas, materiales ópticos no lineales, productos farmacéuticos, bases de Schiff, etcétera [1].

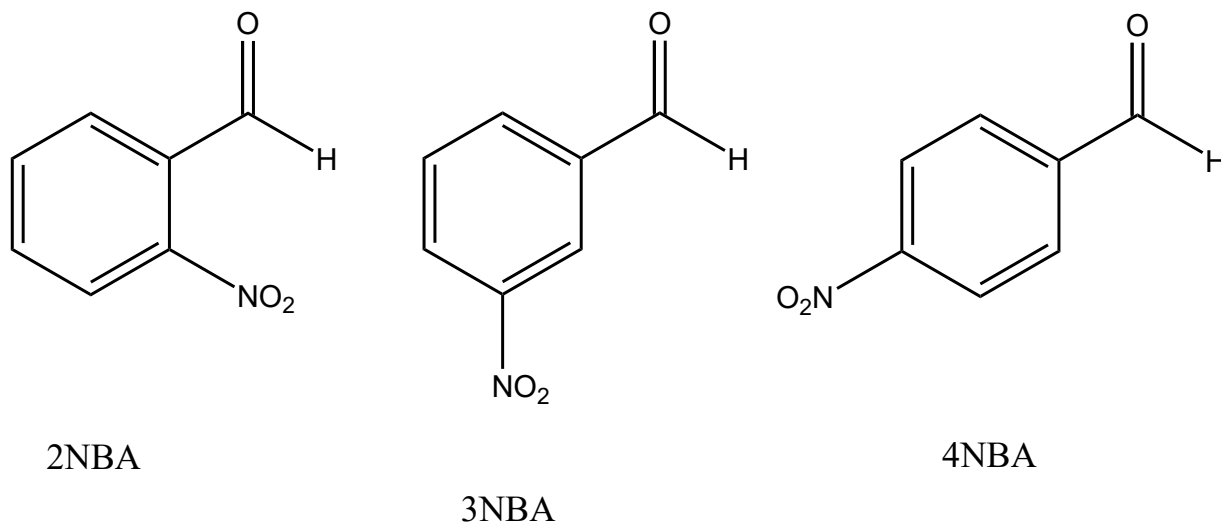


Figura 5.3: Estructuras moleculares del 2-nitrobenzaldeído (2NBA), 3-nitrobenzaldeído (3NBA) y 4-nitrobenzaldeído (4NBA).

Las entalpías de formación de las moléculas fueron calculadas utilizando la energía G4 a $T = 0$ K, así mismo, se utilizaron las aproximaciones de Nicolaides y otros autores, Oscilador

Armónico y Rotor Rígido en todas las moléculas [6, 7]. Para ello, las frecuencias obtenidas fueron a un nivel teórico B3LYP/6-31G(2df,p) escaladas a 0.9854. Las entalpías atómicas de formación fueron a $T = 0$ K y sus correcciones térmicas a $T = 298.15$ K se tomaron de la referencia [3], excluyendo el valor del átomo de Carbono, cuyo dato coincide con Tajti y otros autores [4]. Los archivos de salida proceden del software **Gaussian09**, mientras que el archivo que contiene la información necesaria para nuestro programa fue obtenida por el script **gendeltahfinputfile** (proviene del **Laboratorio de Fisicoquímica Orgánica Teórica de la BUAP**). Los valores de la entalpía de formación a $T = 298.15$ K calculados por nuestro programa del 2-nitrobenzaldehído (2NBA), 3-nitrobenzaldehído (3NBA) y 4-nitrobenzaldehído (4NBA) se muestran a continuación.

5.3.1. Conjunto de pruebas: 2NBA, 3NBA y 4NBA

Es posible apreciar la entalpía de formación a $T = 298.15$ K de las 4 simulaciones realizadas en la línea 22, respectivamente. Todos los resultados coinciden con los valores de las moléculas de 2NBA, 3NBA y 4NBA reportados por Ximello y otros autores [1], véase la tabla 5.1.

```

1 ./computeEnthalpyTajti.x 2NBALa-2.txt
2
3 =====
4 New calculation of molecular enthalpies of formation
5
6 Enthalpies of formation of gaseous atoms at 0 K (with the
   exception of carbon data
7 711.79 kJ/mol from A. Tajti et al. J. Chem. Phys. 121, 2004,
   11599) and thermal
8      corrections for elements in their standard states at
   298.15 K from:

```



```

9
10 NIST-JANAF Thermochemical Tables J. Physics Chem. Data
    Monograph 9, 1998, 1-1951.
11 =====
12 Heats of formation:
13 0K          -8.58 kJ mol-1
14 0K          -2.05 kcal mol-1
15
16 Using Nicolaidis method:
17 298K        -30.82 kJ mol-1
18 298K        -7.36 kcal mol-1
19
20 Using G4 Enthalpy:
21 298K        -28.19 kJ mol-1
22 298K        -6.73 kcal mol-1
23 =====

```

```

1 ./computeEnthalpyTajti.x 2NBALb-2.txt
2
3 =====
4 New calculation of molecular enthalpies of formation
5
6 Enthalpies of formation of gaseous atoms at 0 K (with the
    exception of carbon data
7 711.79 kJ/mol from A. Tajti et al. J. Chem. Phys. 121, 2004,
    11599) and thermal
8      corrections for elements in their standard states at
    298.15 K from:

```

```

9
10 NIST-JANAF Thermochemical Tables J. Physics Chem. Data
    Monograph 9, 1998, 1-1951.
11 =====
12 Heats of formation:
13 0K          -16.26 kJ mol-1
14 0K          -3.88 kcal mol-1
15
16 Using Nicolaidis method:
17 298K        -38.73 kJ mol-1
18 298K        -9.25 kcal mol-1
19
20 Using G4 Enthalpy:
21 298K        -36.25 kJ mol-1
22 298K        -8.66 kcal mol-1
23
24 =====

```

```

1 ./computeEnthalpyTajti.x 3NBALb-2.txt
2
3 =====
4 New calculation of molecular enthalpies of formation
5
6 Enthalpies of formation of gaseous atoms at 0 K (with the
   exception of carbon data
7 711.79 kJ/mol from A. Tajti et al. J. Chem. Phys. 121, 2004,
   11599) and thermal
8      corrections for elements in their standard states at

```

```

298.15 K from:
9
10 NIST-JANAF Thermochemical Tables J. Physics Chem. Data
    Monograph 9, 1998, 1-1951.
11 =====
12 Heats of formation:
13 0K          -33.75 kJ mol-1
14 0K          -8.06 kcal mol-1
15
16 Using Nicolaides method:
17 298K        -56.26 kJ mol-1
18 298K        -13.44 kcal mol-1
19
20 Using G4 Enthalpy:
21 298K        -53.82 kJ mol-1
22 298K        -12.85 kcal mol-1
23
24 =====

```

```

1 ./computeEnthalpyTajti.x 3NBALa-2.txt
2
3 =====
4 New calculation of molecular enthalpies of formation
5
6 Enthalpies of formation of gaseous atoms at 0 K (with the
   exception of carbon data
7 711.79 kJ/mol from A. Tajti et al. J. Chem. Phys. 121, 2004,
   11599) and thermal

```

```

8      corrections for elements in their standard states at
      298.15 K from:
9
10     NIST-JANAF Thermochemical Tables J. Physics Chem. Data
      Monograph 9, 1998, 1-1951.
11     =====
12     Heats of formation:
13     0K          -35.36 kJ mol-1
14     0K          -8.45 kcal mol-1
15
16     Using Nicolaides method:
17     298K        -57.82 kJ mol-1
18     298K        -13.81 kcal mol-1
19
20     Using G4 Enthalpy:
21     298K        -55.46 kJ mol-1
22     298K        -13.25 kcal mol-1
23
24     =====

```

```

1  ./computeEnthalpyTajti.x 4NBALa-2.txt
2
3  =====
4  New calculation of molecular enthalpies of formation
5
6  Enthalpies of formation of gaseous atoms at 0 K (with the
      exception of carbon data
7  711.79 kJ/mol from A. Tajti et al. J. Chem. Phys. 121, 2004,

```

```

11599) and thermal
      corrections for elements in their standard states at
      298.15 K from:

NIST-JANAF Thermochemical Tables J. Physics Chem. Data
Monograph 9, 1998, 1-1951.

=====

Heats of formation:
0K      -33.82 kJ mol-1
0K      -8.08 kcal mol-1

Using Nicolaides method:
298K     -56.33 kJ mol-1
298K     -13.45 kcal mol-1

Using G4 Enthalpy:
298K     -53.84 kJ mol-1
298K     -12.86 kcal mol-1

=====

```

Las 4 pruebas preliminares también se realizaron con el fin de reconocer posibles errores en los resultados durante la ejecución del programa **EnthalpyTajti**. No obstante, lo anterior sirve para confirmar que la comparación con Ximello y otros [1] arroja datos con un alto nivel de precisión. Por esta razón, podemos ratificar la utilidad de nuestro programa para realizar cálculos que requieran un alto nivel de confiabilidad en los resultados teóricos.

$\Delta_f H_m^\circ(298.15K) kJ \cdot mol^{-1}$		
n-NBA	Ximello y otros autores	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

Tabla 5.1: Entalpías de formación en fase condensada del 2-nitrobenzaldehído (2NBA), 3-nitrobenzaldehído (3NBA) y 4-nitrobenzaldehído (4NBA) a $T = 298.15\text{ K}$ y $p^\circ = 0.1\text{ MPa}$, reportadas por Ximello y otros autores [1], obsérvese la segunda columna.

Conclusión

El trabajo realizado cumplió con el objetivo principal, es decir; la creación de tres programas de cómputo científico que calculan entalpías de formación de compuestos orgánicos a $T = 298.15$ K con correcciones en la energía interna utilizando aproximaciones como Nicolai-des y otros, rotor rígido y oscilador armónico, empleando archivos de salida de Gaussian09. Además, se incorporaron valores de métodos con un alto nivel de teoría y conjuntos de bases pequeñas, los cuales fueron: G3, G3MP2, G4, CBS-APNO y CBS-QB3. De igual forma, se añadieron valores experimentales reportados por la comunidad científica: Tajti y otros autores, NIST y Argonne. Que permiten comparar los resultados con otros datos base.

También, se lograron otros objetivos específicos:

- Los programas fueron diseñados para utilizarse a través de una 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 futuros proyectos.

Apéndice A

Funcionamiento del programa

Para comenzar con el uso de los programas es necesario compilar el código. La herramienta de **Linux** que genera el ejecutable y otros archivos fuente y no fuente se conoce como **make**. Una vez hecho esto, se produce el ejecutable.

```
1 $computeEnthalpyNIST.x$
```

El funcionamiento adecuado de **EnthalpyNIST** se muestra a continuación.

```
1 $./computeEnthalpyNIST.x  CH3OH-G4.txt$
2
3 =====
4      New calculation of molecular enthalpies of formation
5
6      Enthalpies of formation of gaseous atoms at 0 K and thermal
7      corrections for elements in their standard state at 298.15 K
8      from:
9
10     NIST-JANAF Thermochemical Tables J. Physics Chem.
11           Data Monograph 9, 1998, 1-1951.
```



```

11 =====
12 Heats of formation:
13 OK          -190.11 kJ mol-1
14 OK          -45.41 kcal mol-1
15
16 Using Nicolaides method:
17 298K        -201.21 kJ mol-1
18 298K        -48.06 kcal mol-1
19
20 Using G4:
21 298K        -201.21 kJ mol-1
22 298K        -48.06 kcal mol-1
23 =====

```

Al correr el programa sin un archivo de lectura se visualizará la siguiente información:

```

1 $ ./computeEnthalpyNIST.x$
2 terminate called after throwing an instance of std::
   logic_error
3 what():  basic_string::_M_construct null not valid
4 Abortado (core generado)

```

El código desarrollado para este programa puede ser mejorado incorporando las siguientes actualizaciones.

Restricciones de ejecución

Para evitar una ejecución del programa de manera indefinida, es oportuno incorporar diferentes mensajes de error que permitan al usuario, identificar un posible problema. Las restricciones podrían ser las siguientes:

- Al ingresar un archivo que no contenga la información necesaria.
- Cuando no sea posible leer el archivo de entrada.
- Si el archivo de entrada no cuenta con un formato determinado.

Banderas de entrada

Incorporar banderas de entrada al código del programa permitirá tener distintas opciones en el cálculo de la entalpía de formación. Las opciones son necesarias porque calcularían el valor de la entalpía de formación por distintos métodos y valores. Éstas, podrían ser mostradas al usar la bandera “-h”. Las banderas pueden ser utilizadas de la siguiente manera:

```
1 $ ./computeEnthalpyNIST.x -h$
```

Por lo tanto, la nomenclatura del programa sería:

```
1 $ ./computeEnthalpyNIST.x -flag molecule.txt/.dat$
```

Dónde **molecule.txt o molecule.dat** es el archivo de entrada y **-flag** es la bandera de entrada que contiene las diferentes opciones para modificar el cálculo. Las banderas pueden ser las siguientes:

```
1 $ -t$
```

Utilizar el valor experimental del átomo de Carbono reportado por Tajti y otros [4].

```
1 $ -a$
```

Activar las tablas termoquímicas del Laboratorio Nacional de Argonne.

FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA

1 \$ - s \$

Guardar el archivo de salida.

1 \$ - h \$

Muestra un menú de ayuda para el manejo del programa.

Programas adicionales

Además del programa **EnthalpyNIST**, se crearon 2 programas que permiten determinar la entalpía de formación por distintos métodos al G4 de **Gaussian09** con diferentes valores reportados en la literatura científica [3, 4, 8]. Sus usos e interfaces son semejantes a **EnthalpyNIST**, por consiguiente, existe la posibilidad de incorporar nuevos métodos a dichos programas. Los siguientes hipervínculos contienen por separado, los 4 repositorios de los programas creados en este trabajo.

<https://github.com/Edgargj/EnthalpyNIST>
<https://github.com/Edgargj/EnthalpyTajti>
<https://github.com/Edgargj/EnthalpyArgonne>

B.1. EnthalpyNIST

EnthalpyNIST es un programa de cómputo científico que calcula entalpías de formación de átomos en estado gaseoso a $T = 0$ K con correcciones térmicas para elementos en su estado estándar a $T = 298.15$ K [3, 6, 7]. **EnthalpyNIST** admite los siguientes métodos de **Gaussian09**: G3, G3MP2, G4, CBS-APNO and CBS-QB3 [8].

B.2. EnthalpyTajti

EnthalpyTajti es un programa de cómputo científico que calcula entalpías de formación de átomos en estado gaseoso a $T = 0$ K, a excepción de los datos del átomo de Carbono, reportados por Tajti y otros [4] con correcciones térmicas para elementos en su estado estándar a $T = 298.15$ K [3, 6, 7]. **EnthalpyNIST** admite los siguientes métodos de **Gaussian09**: G3, G3MP2, G4, CBS-APNO and CBS-QB3 [8].

B.3. EnthalpyArgonne

EnthalpyArgonne es un programa de cómputo científico que determina entalpías de formación de átomos en estado gaseoso a $T = 0$ K con correcciones térmicas para elementos en su estado estándar a $T = 298.15$ K [6, 7]. Por otra parte, utiliza tablas termoquímicas del Laboratorio Nacional de Argonne (ANL), no obstante, los valores del átomo de Azufre fueron tomados del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) [3]. **EnthalpyArgonne** admite los siguientes métodos de **Gaussian09**: G3, G3MP2, G4, CBS-APNO and CBS-QB3 [8].

Bibliografía

- [1] Ximello A., Ramos E., Rojas A., Hernández-Pérez J. M., Camarillo E. A., Solano-Altamirano J. M., Sandoval-Lira J., y Flores H., *Journal of Chemical & Engineering Data* **65**, 4935 (2020).
- [2] G. Cuevas F. C., *Introducción a la química computacional*, Fondo de Cultura Económica, 2003.
- [3] Chase M., *NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition*, American Institute of Physics, 1998.
- [4] Tajti A., Szalay P. G., Császár A. G., Kállay M., Gauss J., Valeev E. F., Flowers B. A., Vázquez J., y Stanton J. E., *The Journal of Chemical Physics* **121**, 11599 (2004).
- [5] Lewars E. G., *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Springer Netherlands, 2016.
- [6] McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper and Row, 1976.
- [7] Nicolaidis A., Rauk A., Glukhovtsev M. N., y Radom L., *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 17460 (1996).
- [8] Simmie J. M. y Somers K. P., *The Journal of Physical Chemistry A* **119**, 7235 (2015), PMID: 25580800.
- [9] Curtiss L. A., Redfern P. C., y Raghavachari K., *J. Chem. Phys.* **126**, 084108 (2007).

BIBLIOGRAFÍA

- [10] Allain A., *Jumping into C++*, 2015.