



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, 2022

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

*I dreamt that i was going to be executed. I suddenly, realized that
there are a lot of worthwhile things to do, if i were reprieved.*

Stephen Hawking

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
3.1. Energía	8
3.2. Entalpía de reacción	10
3.3. Calorimetría	10
3.4. Entalpía de formación estándar	10
3.5. Ley de Hess	12
3.6. Química computacional	14
3.7. Métodos Gaussianos	15
3.8. Métodos CBS	18
3.9. Comparacion entre métodos	19

4. Metodología	20
5. Resultados y discusión	21
5.1. Algoritmo (diseño del programa)	21
5.1.1. Inicio	23
5.1.2. Paso 1 del diagrama de flujo general	24
5.1.3. Paso 2 del diagrama de flujo general	25
5.1.4. Paso 3 del diagrama de flujo general	25
5.1.5. Paso 4 del diagrama de flujo general	26
5.1.6. Paso 5 del diagrama de flujo general	27
5.1.7. Paso 6 del diagrama de flujo general	27
5.1.8. Paso 7, 8 y 9 del diagrama de flujo general	28
5.1.9. Paso 10 del diagrama de flujo general	30
5.1.10. Paso 11 del diagrama de flujo general	31
5.2. Código	32
5.3. Conjunto de pruebas	34
5.3.1. Conjunto de pruebas: 2NBA, 3NBA y 4NBA	35
6. Conclusión	42
A. Funcionamiento del programa	43
B. Programas adicionales	47
B.1. EnthalpyNIST	47
B.2. EnthalpyTajti	48
B.3. EnthalpyArgonne	48
Referencias	49

Índice de figuras

3.1. Diagrama de entalpía para la formación de monóxido de carbono. El cambio de entalpía de la reacción total es igual a la suma de los cambios de entalpía de los dos pasos.	14
5.1. Diagrama de flujo general	22
5.2. Molécula de metanol, utilizada para explicar el diagrama de flujo general. . . .	23
5.3. Estructuras moleculares del 2-nitrobenzaldehído (2NBA), 3-nitrobenzaldehído (3NBA) y 4-nitrobenzaldehído (4NBA).	34

Índice de tablas

3.1. La entalpía de formación aceptada en la literatura es de $-122. \pm 3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [1]. Los primeros cuatro valores calculados experimentalmente están dentro de 1 kJ mol^{-1} , sin embargo, el valor CBS-QB3 es de 3 kJ mol^{-1} y esta por encima del mayor error estimado. No obstante, no se debe generalizar a partir de una muestra de un solo compuesto.	17
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 [2], obsérvese la segunda columna.	41

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 técnicas 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 [3]. 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 [3].

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 fundamentales 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 [4,5]. No obstante, también es posible cuantificar la entalpía de formación mediante cálculos *ab initio* [6]. 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 [6].

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 una secuencia de cálculos predefinidos y son combinados para lograr valores muy precisos con costos computacionales aceptables, fueron introducidos por Pople y otros autores [3]. 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) [7], pero en este trabajo abordaremos exclusivamente los métodos Gn del software *Gaussian*. En términos prácticos hay cuatro pasos generales en estos procedimientos:

1. Elección de la geometría molecular a un bajo nivel (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 [3, 5]. 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(2df,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 para la energía final ("corrección de nivel superior") basado en el número de electrones apareados y no apareados [8].

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 [9]. 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 en la energía interna. 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 [9, 10]. 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 [9, 10]. Las contribuciones electrónicas 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 en dicho programas un lenguaje de programación orientado a objetos que permita fragmentar el código en partes independientes para futuros proyectos.

2.2. Justificación

El desarrollo de 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.

Marco teórico

3.1. Energía

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, existen varias cantidades que están relacionadas con la energía, entre ellas se encuentran la energía interna y la entalpía. Podemos definir a la **energía interna** como la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de los componentes de un sistema (una definición muy conveniente para una escala macroscópica). No obstante, si nos refirieramos a una escala microscópica, podríamos decir que, la energía interna es la energía relacionada con el movimiento aleatorio y desordenado de las moléculas, es decir, la energía interna está formada por energías de traslación, rotación, vibración, electrónica y nuclear, así como interacciones intermoleculares. El símbolo que representa a la energía interna es la letra **U** y escribimos su cambio como

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (3.1)$$

donde U_2 y U_1 son las energías internas del sistema en su estado final e inicial, respectivamente [11].

El estudio de la variación de la energía interna en las transformaciones químicas tiene un gran significado para el desarrollo de las bases teóricas de la química. Además, la variación de la energía interna, es una magnitud indispensable para los cálculos termodinámicos de las reacciones químicas, porque tiene un gran significado para las investigaciones científicas y en la industria. En el proceso de transformación de una sustancia, la energía interna, se produce como en otros casos, mediante la absorción o desprendimiento de calor y la realización de trabajo. El calor de una reacción química frecuentemente es apreciable; éste, puede ser medido directamente en muchos casos y es precisamente, el objetivo de la **Termoquímica**, estudiar el calor de las reacciones químicas [12].

A la cantidad de energía de un sistema que se encuentra a presión constante se le conoce como **entalpía (H)** y matematicamente se define como

$$H = U + PV \quad (3.2)$$

donde U , P y V son la energía interna, la presión y volumen del sistema. H tiene unidades de energía.

Dado que U , P y V son funciones de estado, H también lo será. Por lo tanto, el cambio en la entalpía dependerá sólo de las condiciones iniciales y finales del sistema:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) \quad (3.3)$$

3.2. Entalpía de reacción

Existen procesos químicos que se llevan a cabo a presión constante, un ejemplo de ello son las reacciones químicas que pueden considerarse como sistemas termodinámicos. El cambio de entalpía que acompaña a una reacción se conoce como **entalpía de reacción** o *calor de reacción* y algunas veces se representa como ΔH_{rxn} [13, 14]. Como cualquier sistema, el cambio en la entalpía puede ser exotérmico o endotérmico. Dicho lo anterior, en una reacción, se puede escribir el cambio en la entalpía como

$$\Delta H = H_{productos} - H_{reactivos} \quad (3.4)$$

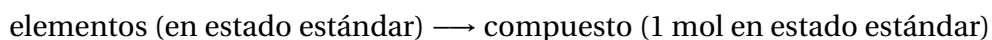
3.3. Calorimetría

Es posible determinar en forma experimental el valor de ΔH , esto se obtiene al medir el flujo de calor (cambio de temperatura). A esta medición se le conoce como **calorimetría**; el calorímetro es un dispositivo empleado para medir el flujo de calor. Las técnicas y el equipo empleados en calorimetría dependen de la naturaleza del proceso en estudio. Para muchas reacciones, como las que ocurren en disolución, es fácil controlar la presión y medir directamente el ΔH . Aunque los calorímetros utilizados para trabajos muy minuciosos son instrumentos de precisión [13].

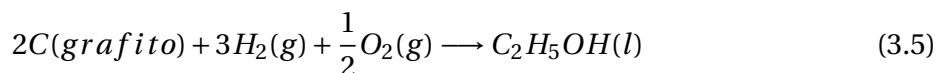
3.4. Entalpía de formación estándar

Un proceso particularmente importante empleado para tabular datos termoquímicos es la formación de un compuesto a partir de sus elementos constitutivos. El cambio de entalpía asociado con este proceso se conoce como **entalpía de formación** o *calor de formación*, ΔH_f , donde el subíndice f indica que la sustancia se formó a partir de sus elementos constitutivos. Sus unidades son $kJ \text{ (mol de reacción)}^{-1}$. La magnitud de cualquier cambio de entalpía depende de la temperatura, la presión y el estado (gas, líquido o forma sólida cristalina) de los

reactivos y productos. Para comparar las entalpías de diferentes reacciones, debe definirse un conjunto de condiciones, conocido como estado estándar, en el que se tabulan la mayoría de las entalpías. El estado estándar de una sustancia es su forma pura a presión atmosférica (1 atm) y la temperatura de interés, que generalmente se elige como 298.15 K (25 °C). El **cambio de entalpía estándar** de una reacción se define como el cambio de entalpía cuando todos los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar. El cambio de entalpía estándar se denota con ΔH° , donde el superíndice $^\circ$ indica condiciones de estado estándar [13]. La **entalpía estándar de formación** de un compuesto, ΔH_{f298}° , es el cambio de entalpía de una reacción que forma un mol del compuesto a partir de sus elementos, con todas las sustancias en sus estados estándar:



Por lo regular, se reportan valores de ΔH_f° a $T = 298.15$ K. Si un elemento existe en más de una forma en condiciones estándar, la forma más estable del elemento es la que normalmente se utiliza para la reacción de formación.



La fuente elemental de oxígeno es O_2 , no O ni O_3 , porque el O_2 es la forma estable del oxígeno a $T = 298.15$ K y a presión atmosférica. De forma similar, la fuente elemental del carbono es el grafito y no el diamante, porque el grafito es la forma más estable a $T = 298.15$ K y a $P = 1$ atm. De igual manera, la forma más estable del hidrógeno en condiciones estándar es el $H_2(g)$, así que este se utiliza como la fuente del hidrógeno en la ecuación 3.5.

Por definición, la *entalpía estándar de formación* de cualquier elemento es cero, porque no se necesita una reacción de formación cuando el elemento ya se encuentra en su estado estándar. Así, los valores de ΔH_f° para el $C(\text{grafito})$, $H_2(g)$, $O_2(g)$ y los estados estándar de otros elementos son cero [11, 13].

$$\Delta H_f^\circ(\text{grafito}) = 0 \quad (3.6)$$

$$\Delta H_f^\circ(H_2) = 0 \quad (3.7)$$

$$\Delta H_f^\circ(O_2) = 0 \quad (3.8)$$

Como se mencionó antes, no podemos determinar el valor absoluto de la entalpía de una sustancia. Sólo se pueden calcular valores relativos a una referencia arbitraria. En termodinámica, lo que nos interesa principalmente, son los cambios de H , aunque todo valor de ΔH_f° asignado arbitrariamente a un elemento funcionaría, con los cálculos se simplifican [11]. Los valores de ΔH_f° pueden obtenerse con un método directo o indirecto, a continuación se describen.

Método directo. Este método funciona en compuestos que se pueden sintetizar con facilidad a partir de sus elementos. Por ejemplo, la formación de CO_2 a partir de grafito y O_2 .

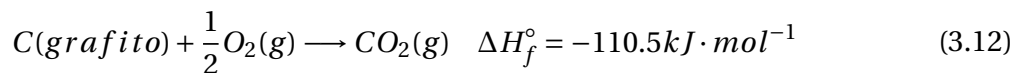
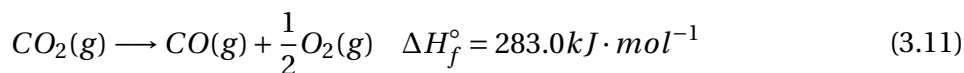
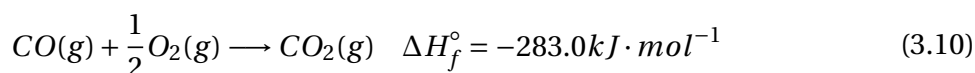
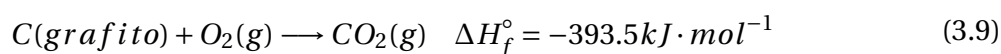
Método indirecto. La mayor parte de los compuestos no se pueden sintetizar directamente a partir de sus elementos. En algunos casos, las reacciones suceden con demasiada lentitud o no llegan a concretarse. Por lo tanto, el valor de ΔH_f° se puede determinar con un método indirecto basado en la ley de Hess [11].

3.5. Ley de Hess

Con frecuencia, se calcula el ΔH de una reacción a partir de los valores tabulados de otras reacciones. Por ello, no es necesario realizar mediciones calorimétricas para todas las reacciones. Como la entalpía es una función de estado, el cambio de entalpía asociado con cualquier proceso químico sólo depende de la cantidad de materia que experimenta el cambio, y de la naturaleza del estado inicial de los reactivos y del estado final de los productos. Esto significa que si una reacción se lleva a cabo en una o en varias etapas, la suma de los cambios de entalpía asociados con las etapas individuales debe ser igual al cambio de entalpía asociado con el proceso de una sola etapa.

La **ley de Hess** establece que si una reacción se realiza en una serie de etapas, el ΔH de la reacción completa, será igual a la suma de los cambios de entalpía en las etapas individuales. El cambio total de entalpía del proceso es independiente del número de etapas y de la trayectoria que siga la reacción. Esta ley es una consecuencia del hecho de que la entalpía es una función de estado. Por lo tanto, se puede calcular el ΔH de cualquier proceso siempre y cuando se encuentre una trayectoria para la cual se conozca ΔH para cada etapa. Esto significa que un número relativamente pequeño de mediciones experimentales permite calcular el ΔH de un gran número de reacciones. La ley de Hess aporta un medio útil para calcular cambios de energía que son difíciles de medir directamente [13].

Sería imposible medir de forma directa la entalpía en el caso de la reacción de combustión de carbono para formar monóxido de carbono (la combustión de 1 mol de C con 0.5 moles de O_2 produce tanto CO como CO_2 , dejando algún C sin reaccionar). Sin embargo, el carbono sólido y el monóxido de carbono pueden quemarse por completo en O_2 para producir CO_2 . Por lo tanto, es posible utilizar los cambios de entalpía de estas reacciones para calcular el calor de combustión del carbono. Sí se observa, la reacción general es la formación de CO_2 (reacción 3.9) que se puede descomponer en dos partes (reacciones 3.10 y 3.11). La figura 3.1 muestra el esquema general de nuestro procedimiento.



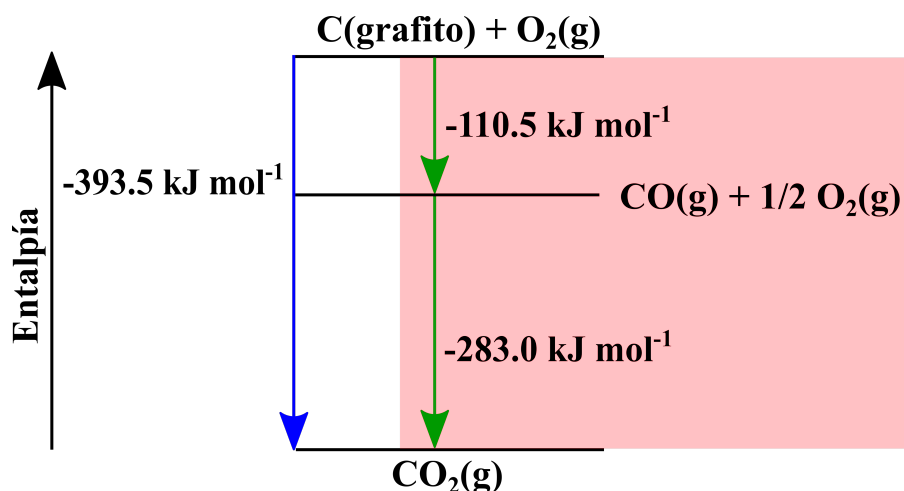


Figura 3.1: Diagrama de entalpía para la formación de monóxido de carbono. El cambio de entalpía de la reacción total es igual a la suma de los cambios de entalpía de los dos pasos.

3.6. Química computacional

Los métodos recién analizados permiten calcular los cambios de entalpía para una gran cantidad de reacciones. Por ejemplo, hay extensas tablas de entalpías de vaporización, entalpías de fusión y entalpías de combustión [4, 5, 9]. No obstante, también es posible cuantificar la entalpía de formación mediante cálculos *ab initio* [6].

La determinación de entalpías de formación por métodos computacionales es fundamental porque sirve como información de entrada para multitud de simulaciones numéricas. Tal es la importancia, que se ha invertido un gran esfuerzo en la tabulación y refinamiento de *JANAF*, *CODATA*, *Third Millenium* y *Active Thermochemical Tables (ATcT)* [15–19]. Aunque la determinación experimental (principalmente calorimetría) es el método ideal para obtener ΔH_f° , es a la vez, laborioso y consume mucho tiempo. Es claro que obtener ΔH_f° experimental para todos los compuestos existentes es imposible y costoso. No obstante, ahora se acepta que la química teórica, ya sea de forma aislada o en conjunto con el experimento, pueda ofrecer un medio eficaz para obtener esta información en plazos factibles.

La búsqueda del “cielo químico” en química computacional esta sujeto en gran medida, al tipo de metodología que sea capaz de predecir calores de formación con desviaciones menores a $1\text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ respecto al valor experimental. Por lo tanto, la precisión de cualquier ΔH_f° depende del modelo químico aplicado y del tamaño del sistema molecular. Los métodos compuestos ofrecen una alternativa rentable a expensas de la precisión, consisten en una serie de optimizaciones en la geometría y cálculos de energía en un solo punto, con correcciones empíricas para superar las deficiencias cuando los métodos son comparados con entalpías de formación conocidas. Numerosos métodos se han usado en los últimos tiempos; los métodos CBS-x [20, 21] (x = QBB3 y APNO) y Gaussian-x [8, 22–25] (x = 1, 2, 3, 4), que son empleados en cálculos cinéticos y termodinámicos, siendo de gran relevancia para la termoquímica.

Variantes del método G3, tales como G3B3 [26] y G3MP2 [27] también son populares, y el primero se emplea con frecuencia para la ΔH_f° reportada por Burcat y otros autores, como parte de la base de datos *Third Millenium*, con una incertidumbre de $8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Los métodos “estándar” se han ajustado en numerosas ocasiones para remediar las dificultades percibidas con el objetivo de mejorar el coste computacional; por ejemplo, variantes de G4 [28, 29], W1 [30, 31] y W3 [32, 33]. Para superar las grandes incertidumbres y errores en ΔH_f° se emplea el método isodésmico, sin embargo, surge un gran número de problemas al emplear este método porque se requieren entalpías de formación experimentales o métodos computacionales con un alto nivel de teoría para crear estas reacciones de trabajo hipotéticas; los ΔH_f° calculados depende de la calidad de la reacción isodésmica (dado que no hay una única respuesta), además, el costo computacional se incrementa bastante. Pese a esto, los métodos computacionales pueden ofrecer excelentes resultados.

3.7. Métodos Gaussianos

La clave de estos métodos es el uso de altos niveles de correlación y grandes conjuntos de bases. Esta serie comenzó en 1989 con *Gaussian 1*, G1 [22], continuó con G2 (1991) [24], G3 (1998) [25], y G4 vio la publicación en 2007 [8]. G1 y G2 están obsoletos. Los métodos

Gaussianos de alta precisión más populares en la actualidad son probablemente G4 y G3 y sus variantes más rápidas, pero casi tan precisas, G4(MP2) [34] y G3(MP2) [27]. El uso continuo de G3 y G3(MP2) con G4 y G4(MP2) puede estar justificado por el deseo de comparar algunos trabajos actuales con resultados de métodos más antiguos. Para G3, la desviación absoluta media del experimento es $1,13 \text{ kcal mol}^{-1}$ [$4,7 \text{ kJ mol}^{-1}$], para G3(MP2) $1,2 - 1,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ [$5,0 - 5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$], G3(MP2) es 7-8 veces más rápido que G3 [25]. Curtis y otros autores proporcionan los detalles del método G4 [8] y lo compararon con G3 y cierta medida, con G1 y G2. Ellos informaron que “[...] la desviación absoluta promedio del experimento muestra una mejora significativa de $1,13 \text{ kcal/mol}$ [$4,7 \text{ kJ mol}^{-1}$] (teoría G3) a $0,83 \text{ kcal/mol}$ [$3,5 \text{ kJ mol}^{-1}$] (teoría G4). G4 es de 2 a 3 veces más lento que G3. Para acelerar el método G4, sus pasos MP4 fueron reemplazados por MP2 y MP3 dando como resultado G4(MP2) y G4(MP3) [34]. Un cálculo G4, utiliza los siguientes pasos:

1. Se usa un procedimiento de extrapolación para obtener el límite de Hartree-Fock para incluirlo en el cálculo de la energía total.
2. Los conjuntos de polarización d se aumentan a $3d$ en los átomos de la primera fila y $4d$ en los átomos de la segunda fila, con reoptimización de los exponentes para los últimos.
3. El método QCISD(T) se reemplaza por el método CCSD(T) para el nivel más alto de tratamiento de correlación.
4. Se obtienen geometrías optimizadas y energías de punto cero con el funcional de densidad B3LYP.
5. Se agregan dos nuevas correcciones de mayor nivel para tener en cuenta las deficiencias en los cálculos de energía.
6. Especificación de un nivel alto (HLC) con parámetros empíricos.
7. Obtención de la energía total a $T = 0 \text{ K}$ con una corrección en la energía de punto zero obtenida en el paso 2.

Entalpía de formación	kJ mol^{-1}	minutos/tiempo relativo
G4	-117.5	160/21
G4(MP2)	-118.5	18/2.4
G3	-118.6	24/3.2
G3(MP2)	-120.0	7.5/1
CBS-QB3	-115.9	16/2.1

Tabla 3.1: La entalpía de formación aceptada en la literatura es de $-122. \pm 3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [1]. Los primeros cuatro valores calculados experimentalmente están dentro de 1 kJ mol^{-1} , sin embargo, el valor CBS-QB3 es de 3 kJ mol^{-1} y esta por encima del mayor error estimado. No obstante, no se debe generalizar a partir de una muestra de un solo compuesto.

Estos siete pasos se utilizan para ensamblar una energía molecular como la suma de varias diferencias de energía y un incremento de energía empírico final (la “corrección de nivel superior”) en función del número de electrones apareados y no apareados. Debido a las correcciones de energía empírica en los métodos gaussianos, no son completamente *ab initio*, sino algo semiempíricos, excepto cuando estas correcciones se anulan. Esta cancelación ocurre, por ejemplo, al calcular las afinidades de los protones como la diferencia de energía de las especies protonadas y no protonadas. Los métodos gaussianos, y otros no mencionados aquí, así como los métodos CBS son revisados por Peterson, Feller y Dixon (2012), con énfasis en termoquímica; estos autores reconocen una precisión química de 4 kJ mol^{-1} [1 kJ mol^{-1}] como aceptable [35].

En la tabla 3.1 se muestra una comparación de los métodos gaussianos y un método CBS, usando 1,4-benzoquinona (p-benzoquinona, $O = C_6H_4 = O$) al calcular la entalpía de formación por el método de atomización. Se debe tener en cuenta que el cálculo G4 tomó nueve veces más tiempo (160/18) que el G4 (MP2) y ambos dieron casi la misma entalpía de formación.

3.8. Métodos CBS

En estos métodos se usa una extrapolación del conjunto de bases a un límite infinito (hasta el final). Hay tres métodos CBS básicos: CBS-4 (para extrapolación de cuarto orden), CBS-Q (para CI cuadrático) y CBS-APNO (para orbitales naturales de pares asintóticos, referidos a la extrapolación al límite establecido de base). Dichos métodos están disponibles en los programas *Gaussian 94* y posteriores. CBS-4M puede manejar moléculas con hasta 19 átomos pesados. Los errores CBS-4M más típicos son (desviación absoluta media del experimento) $3,26 \text{ kcal mol}^{-1}$ [$13,6 \text{ kJ mol}^{-1}$] [20]. Hay una modificación de CBS-4M diseñada para disminuir la acumulación de errores con el aumento del tamaño molecular [188]. CBS-QB3 puede manejar moléculas con hasta 13 átomos pesados y tiene una desviación media absoluta del experimento de $1,10 \text{ kcal mol}^{-1}$ [$4,6 \text{ kJ mol}^{-1}$] [36]. CBS-APNO puede manejar moléculas con hasta aproximadamente 7 átomos pesados y tiene una desviación absoluta media del experimento de $0,53 \text{ kcal mol}^{-1}$ [$2,2 \text{ kJ mol}^{-1}$] [37]. Este conjunto de métodos implican esencialmente siete u ocho pasos:

1. Una optimización de geometría (en el nivel HF/3-21G(*) o MP2/6-31G*, dependiendo del método CBS en particular).
2. Cálculo de ZPE a nivel de optimización.
3. Determinación de punto único de HF con un conjunto de bases muy grande (6-311 + G(3d2f,2df,p) o 6-311 + G(3d2f,2df,2p), dependiendo del método CBS).
4. Cálculo de punto único MP2 (base que depende del método CBS).
5. Extrapolación de un par de orbitales naturales para estimar el error debido al uso de un conjunto de bases finitas.
6. Determinación de punto único MP4.
7. Para algunos métodos CBS, un cálculo de punto único QCISD(T).
8. Una o más correcciones empíricas, teniendo en cuenta el aspecto semiempírico de los métodos CBS.

3.9. Comparacion entre métodos

Nos concentraremos en los métodos de tipo gaussiano y CBS, porque estos han sido los más utilizados y por lo tanto han acumulado una gran cantidad de resultados publicados, además de ser los más accesibles. Sin embargo, como ya mencionamos, existen otros métodos de alta precisión, como los procedimientos de Weizmann de Martin y de Oliveira, W1 y W2 [38], Boese et al., W3 y W4 [39] y las modificaciones más rápidas de estos como W2X y W3X-L de Chan y Radom [40], que al igual que los métodos CBS se basan en la extrapolación de conjuntos de bases. El autor principal de esta revisión es el profesor K. A. Peterson de la Universidad Estatal de Washington; los métodos CBS provienen del grupo de investigación del profesor G. A. Petersson de la Universidad Wesleyana; ambos investigadores están activos en termoquímica cuántica computacional.

De los métodos de tipo gaussiano y CBS, para una alta precisión en moléculas muy pequeñas, CBS-APNO es la elección adecuada, y para moléculas "grandes", la elección recae en CBS-4M con la aceptación de la posibilidad de errores moderadamente grandes. Para moléculas de tamaño intermedio, la mejor elección es probablemente entre G4(MP2) y CBS-QB3. Recordemos que G4(MP2) es mucho más rápido que G4, con poca pérdida de precisión en la mayoría de los casos.

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 [6] y varias correcciones térmicas de la energía interna [9]. 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 [10]. Todo ello, culminó en la creación de varios programas de cómputo que automatizan el cálculo de entalpías de formación. Además, se produjeron versiones cuya

arquitectura de software permitirá en un futuro, añadir diferentes métodos de una manera rápida [7, 8]. 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).

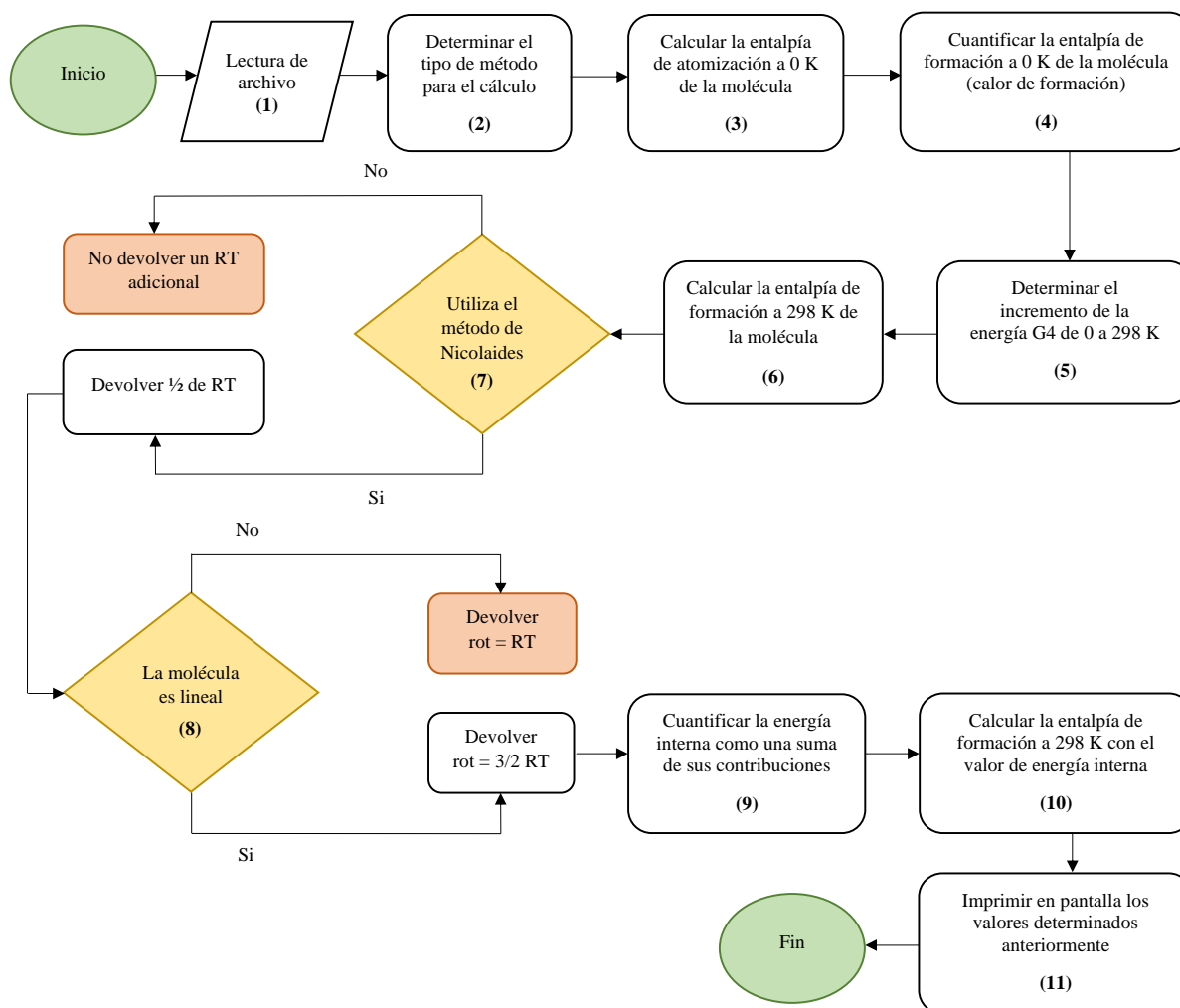


Figura 5.1: Diagrama de flujo general

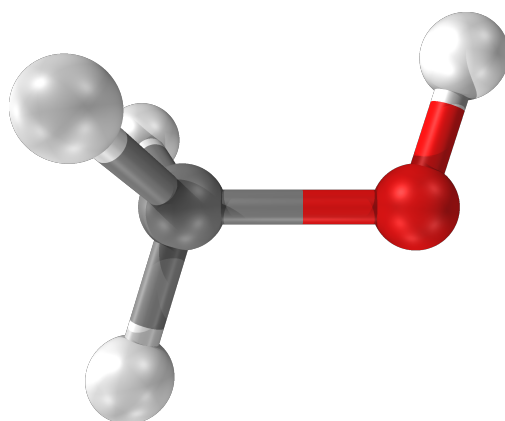


Figura 5.2: Molécula de metanol, utilizada para explicar el diagrama de flujo general.

5.1.1. Inicio

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 1 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 2 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 de Gaussian, pero en nuestra explicación utilizaremos sólo el método **G4 de Gaussian09** (veáse el apéndice B para obtener información sobre otros métodos de Gaussian). Hecho esto, el programa tiene la certeza de que datos ocupar para las especies atómicas antes leídas.

5.1.4. Paso 3 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 (veáse 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 4 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.

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

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

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

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

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

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

5.1.6. Paso 5 del diagrama de flujo general

El paso 5 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.

$$\Delta \Delta H^{\ominus}(CH_3OH) = G4Entalpia - G4(0K) \quad (5.12)$$

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

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

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

5.1.7. Paso 6 del diagrama de flujo general

En el paso 6 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 4 y 5 (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 7, 8 y 9 del diagrama de flujo general

Los pasos 7 y 8 son de los más importantes del programa, porque calculan la energía interna (paso 6) usando ecuaciones que provienen de la Termodinámica 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 Nicolaides y otros autores [9] (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 de rotor rígido y oscilador armónico [10] 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 las ecuaciones 5.22, 5.23 y 5.24 que provienen de la Termodinámica Estadística [10], para determinar a 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.

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

5.1.9. Paso 10 del diagrama de flujo general

El paso 9 simplemente reemplaza el valor obtenido anteriormente (energía interna), por el valor calculado en el paso 5 en la determinación de la entalpía de formación a $T = 298.15 \text{ K}$, es decir, en el paso 6. Para terminar, se hace una conversión de unidades de energía (kJ a kcal).

$$\Delta H_{f298}^{\ominus}(\text{CH}_3\text{OH}) = -190.1126 + 11.2310 - 22.3265 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.28)$$

$$\Delta H_{f298}^{\ominus}(\text{CH}_3\text{OH}) = -201.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.29)$$

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

5.1.10. Paso 11 del diagrama de flujo general

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

```

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.
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 Nicolaidides method:
21 298K        -201.21 kJ mol-1
22 298K        -48.06 kcal mol-1
23
24 Using G4 Enthalpy:
25 298K        -201.21 kJ mol-1
26 298K        -48.06 kcal mol-1

```


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 [41]. 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 Gaussian) 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 [2]. 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 [2].

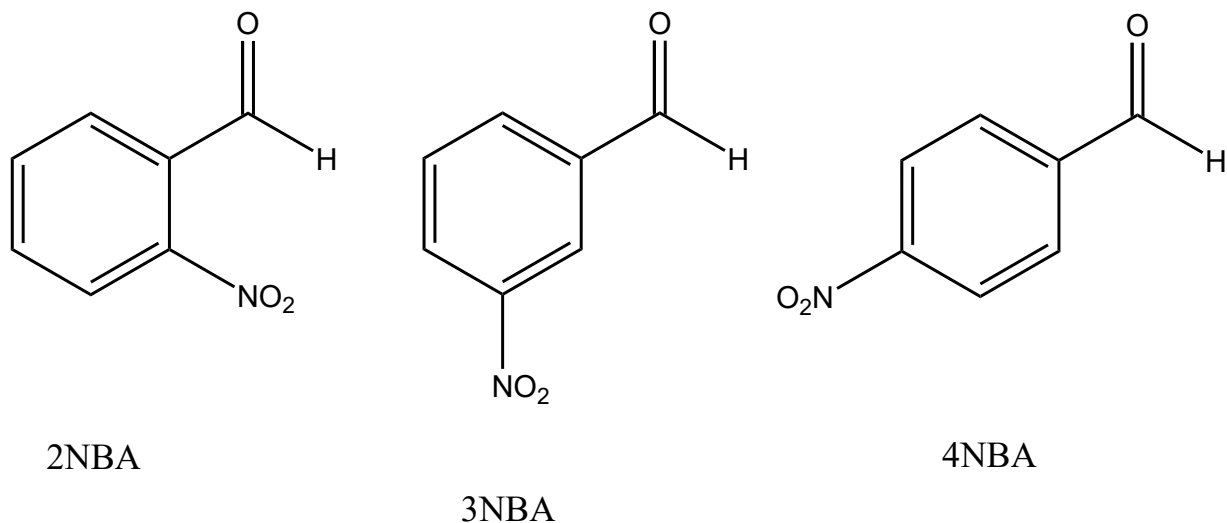


Figura 5.3: Estructuras moleculares del 2-nitrobenzaldeído (2NBA), 3-nitrobenzaldeído (3NBA) y 4-nitrobenzaldeído (4NBA).

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

armónico y rotor rígido en todas las moléculas [9, 10]. 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 [4], excluyendo el valor del átomo de Carbono, cuyo dato coincide con Tajti y otros autores [5]. 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 de cada molécula. Todos los resultados coinciden con los valores de las moléculas de 2NBA, 3NBA y 4NBA reportados por Ximello y otros autores [2], 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 Nicolaidides 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 autores [2] 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 [2], 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 Nicolaides y otros autores, 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, CBS-APNO, CBS-QB3 y G4. 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.

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 0K          -190.11 kJ mol-1
14 0K          -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 [5].

```
1 $ -a$
```

Activar las tablas termoquímicas del Laboratorio Nacional de Argonne.

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 [4, 5, 7]. 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 3 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 [4, 9, 10]. **EnthalpyNIST** admite los siguientes métodos de **Gaussian**: G3, G3MP2, CBS-APNO, CBS-QB3 y G4. [7].

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 autores [5] con correcciones térmicas para elementos en su estado estándar a $T = 298.15$ K [4, 9, 10]. **EnthalpyNIST** admite los siguientes métodos de **Gaussian**: G3, G3MP2, CBS-APNO, CBS-QB3 y G4 [7].

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 [9, 10]. 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) [4]. **EnthalpyArgonne** admite los siguientes métodos de **Gaussian**: G3, G3MP2, CBS-APNO, CBS-QB3 y G4 [7].

Bibliografía

- [1] Fattahi A., Kass S. R., Liebman J. F., Matos M. A. R., Miranda M. S., y Morais V. M. F., *Journal of the American Chemical Society* **127**, 6116 (2005), PMID: 15839713.
- [2] Ximello A., Ramos F., 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).
- [3] G. Cuevas F. C., *Introducción a la química computacional*, Fondo de Cultura Económica, 2003.
- [4] Chase M., *NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition*, American Institute of Physics, 1998.
- [5] Tajti A., Szalay P. G., Császár A. G., Kállay M., Gauss J., Valeev E. F., Flowers B. A., Vázquez J., y Stanton J. F., *The Journal of Chemical Physics* **121**, 11599 (2004).
- [6] Lewars E. G., *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Springer Netherlands, 2016.
- [7] Simmie J. M. y Somers K. P., *The Journal of Physical Chemistry A* **119**, 7235 (2015), PMID: 25580800.
- [8] Curtiss L. A., Redfern P. C., y Raghavachari K., *J. Chem. Phys.* **126**, 084108 (2007).

- [9] Nicolaides A., Rauk A., Glukhovtsev M. N., y Radom L., *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 17460 (1996).
- [10] McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper and Row, 1976.
- [11] Chang R., *Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas*, McGraw-Hill Interamericana, 2008.
- [12] Guerasimov. Y., *Curso de Fisicoquímica*, Mir Moscú, 1971.
- [13] Brown T. L., *Química, la ciencia central*, Pearson Educación de México, 2014.
- [14] Garritz Ruiz L. y M. V., A. G. S, *Química universitaria*, Pearson Educación de México, 2005.
- [15] Cox J. D., Wagman D. D., y Medvedev V. A., *CODATA Key Values for Thermochemistry*, Hemisphere, New York, 1998.
- [16] Goos E., Burcat A., y Ruscic B., *Ideal Gas Thermochemical Database with Updates from Active Thermochemical*, 1998.
- [17] Ruscic B., Pinzon R. E., von Laszewski G., Kodeboyina D., Burcat A., Leahy D., Montoy D., y Wagner A. E., *The Journal of Physical Chemistry A* **108**, 9979 (2004).
- [18] Ruscic B., Pinzon R. E., von Laszewski G., Kodeboyina D., Burcat A., Leahy D., Montoy D., y Wagner A. E., *Journal of Physics: Conference Series* **16**, 561 (2005).
- [19] Ruscic B., *Active Thermochemical Tables*, 2012.
- [20] Montgomery J. A., Frisch M. J., Ochterski J. W., y Petersson G. A., *The Journal of Chemical Physics* **112**, 6532 (2000).
- [21] Ochterski J. W., Petersson G. A., y Montgomery J. A., *The Journal of Chemical Physics* **104**, 2598 (1996).
- [22] Pople J. A., Head-Gordon M., Fox D. J., Raghavachari K., y Curtiss L. A., *The Journal of Chemical Physics* **90**, 5622 (1989).

- [23] Curtiss L. A., Jones C., Trucks G. W., Raghavachari K., y Pople J. A., *The Journal of Chemical Physics* **93**, 2537 (1990).
- [24] Curtiss L. A., Jones C., Trucks G. W., Raghavachari K., y Pople J. A., *The Journal of Chemical Physics* **94**, 7221 (1991).
- [25] Curtiss L. A., Raghavachari K., y Pople J. A., *The Journal of Chemical Physics* **109**, 7764 (1998).
- [26] Baboul A. G., Curtiss L. A., Redfern P. C., y Raghavachari K., *The Journal of Chemical Physics* **110**, 7650 (1999).
- [27] Curtiss L. A., Redfern P. C., Raghavachari K., Rassolov V., y Pople J. A., *The Journal of Chemical Physics* **110**, 4703 (1999).
- [28] Chan B., Coote M. L., y Radom L., *Journal of Chemical Theory and Computation* **6**, 2647 (2010), PMID: 26616066.
- [29] Chan B., Deng J., y Radom L., *Journal of Chemical Theory and Computation* **7**, 112 (2011), PMID: 26606224.
- [30] Chan B. y Radom L., *Journal of Chemical Theory and Computation* **8**, 4259 (2012), PMID: 26605589.
- [31] Karton A. y Martin J. M. L., *The Journal of Chemical Physics* **136**, 124114 (2012).
- [32] Chan B. y Radom L., *Journal of Chemical Theory and Computation* **9**, 4769 (2013), PMID: 26583395.
- [33] Gruzman D., Karton A., y Martin J. M. L., *The Journal of Physical Chemistry A* **113**, 11974 (2009), PMID: 19795892.
- [34] Curtiss L. A., Redfern P. C., y Raghavachari K., *The Journal of Chemical Physics* **127**, 124105 (2007).
- [35] Peterson D. D. D. A., K. A. F, *Theoretical Chemistry Accounts* **131**, 1079 (2012).

- [36] Montgomery J. A., Frisch M. J., Ochterski J. W., y Petersson G. A., *The Journal of Chemical Physics* **110**, 2822 (1999).
- [37] Irikura KK F. D. e., *Computational thermochemistry*, American Chemical Society, Washington, D.C, 1998.
- [38] Martin J. M. L. y de Oliveira G., *The Journal of Chemical Physics* **111**, 1843 (1999).
- [39] Boese A. D., Oren M., Atasoylu O., Martin J. M. L., Kállay M., y Gauss J., *The Journal of Chemical Physics* **120**, 4129 (2004).
- [40] Chan B. y Radom L., *Journal of Chemical Theory and Computation* **11**, 2109 (2015), PMID: 26574414.
- [41] Alex A., *Jumping into C++*, cprogramming.com, 2015.