



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	3
3. Marco teórico	4
4. Metodología	5
5. Resultados y discusión	6
5.1. Algoritmo (diseño del programa)	6
5.1.1. Paso 1 del diagrama de flujo general	8
5.1.2. Paso 2 del diagrama de flujo general	9
5.1.3. Paso 3 del diagrama de flujo general	10
5.1.4. Paso 4 del diagrama de flujo general	10
5.1.5. Paso 5 del diagrama de flujo general	11
5.1.6. Paso 6 del diagrama de flujo general	12
5.1.7. Paso 7 del diagrama de flujo general	12
5.1.8. Paso 8 y 9 del diagrama de flujo general	13
5.1.9. Paso 10 del diagrama de flujo general	15

ÍNDICE GENERAL

5.1.10. Paso 11 del diagrama de flujo general	16
5.2. Código	17
5.3. Conjunto de pruebas	18
5.3.1. Conjunto de pruebas: 2NBA	20
5.3.2. Conjunto de pruebas: 3NBA	22
5.3.3. Conjunto de pruebas: 4NBA	24
6. Conclusión	26
A. Funcionamiento del programa	27
B. Programas adicionales	31
B.1. EnthalpyNIST	31
B.2. EnthalpyTajti	32
B.3. EnthalpyArgonne	32
Referencias	33

Índice de figuras

5.1. Diagrama de flujo general	7
5.2. Molécula de metanol, utilizada para explicar el diagrama de flujo general del programa.	8
5.3. Estructuras moleculares del 2-nitrobenzaldehído (2NBA), 3-nitrobenzaldehído (3NBA) y 4-nitrobenzaldehído (4NBA).	19

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 [5].	25
--	----

Introducción

La energía es una de las propiedades más importantes en química y puede ser obtenida con cierta facilidad empleando cálculos de estructura electrónica, algunas de esas magnitudes termodinámicas son:

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

Estas magnitudes 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. Teóricamente, es posible obtener dichas magnitudes haciendo uso de tablas (valores determinados de forma experimental) o mediante cálculos *ab initio*. 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. Durante los años sesenta, Jhon Pople y sus colaboradores, desarrollaron métodos computacionales que facilitaron un gran número de complejos cálculos en química cuántica. Este esfuerzo se vió culminado en

el desarrollo del software Gaussian. Una categoría de cálculos muy populares de este software son las denominadas teorías gaussian-n y se usan para determinar valores de energías de sistemas moleculares que contienen átomos desde el hidrógeno hasta el cloro. Algunos de esos métodos son: Gn (G1, G2, G3, G4).

Para el caso de la entalpía de formación a 0 K, existen dos enfoques principales que utilizan la teoría Gn. Uno de ellos se basa en el método de atomización y el otro emplea el método de formación. Sin embargo, las energías obtenidas por estos métodos a una temperatura de 0 K, no son de mucha utilidad. Para calcular propiedades termodinámicas a una temperatura de 298 K, es necesario hacer correcciones térmicas de la energía interna. La mecánica estadística permite determinar valores de energía a 298 K al separar la función de partición en un producto de sus componentes traslacionales, rotacionales, vibracionales, electrónicos y nucleares. En dichas componentes existen aportaciones de $(3/2) RT$ para la contribución traslacional, $(3/2) RT$ para la contribución rotacional (RT para moléculas lineales) y un RT adicional para convertir la energía en entalpía (el llamado término PV). También, es utilizada la aproximación del oscilador armónico para el componente vibracional, en el que existe una expresión analítica. Las contribuciones de los términos electrónicos y nucleares son ignorados (es decir, las funciones de partición correspondientes se establecen en la unidad). No obstante, estos procedimientos 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 computacional que permita optimizar el tiempo que requieren estos cálculos y es precisamente el objetivo de este trabajo.

Capítulo 2

Objetivo y Justificación

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

La metodología

Resultados y discusión

La esencia de esta tesis fue la creación de un programa de cómputo científico que calcula entalpías de formación de compuestos orgánicos a $T = 298.15\text{ K}$ a partir de archivos de salida del software **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.

5.1. Algoritmo (diseño del programa)

La entalpía de formación fue calculada a partir del método de atomización y varias correcciones térmicas de la energía interna. La Física 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 [1]. Todo ello, culminó en la creación de un programa de cómputo que automatiza el cálculo de entalpías de formación (flujo de trabajo). Además, se produjo una versión cuya arquitectura de software permitirá en un futuro, añadir métodos diferentes a G4 de una manera rápida [2]. El procedimiento general se observa en el siguiente diagrama de flujo. 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, que llamaremos desde ahora como molécula X (Mol.X).

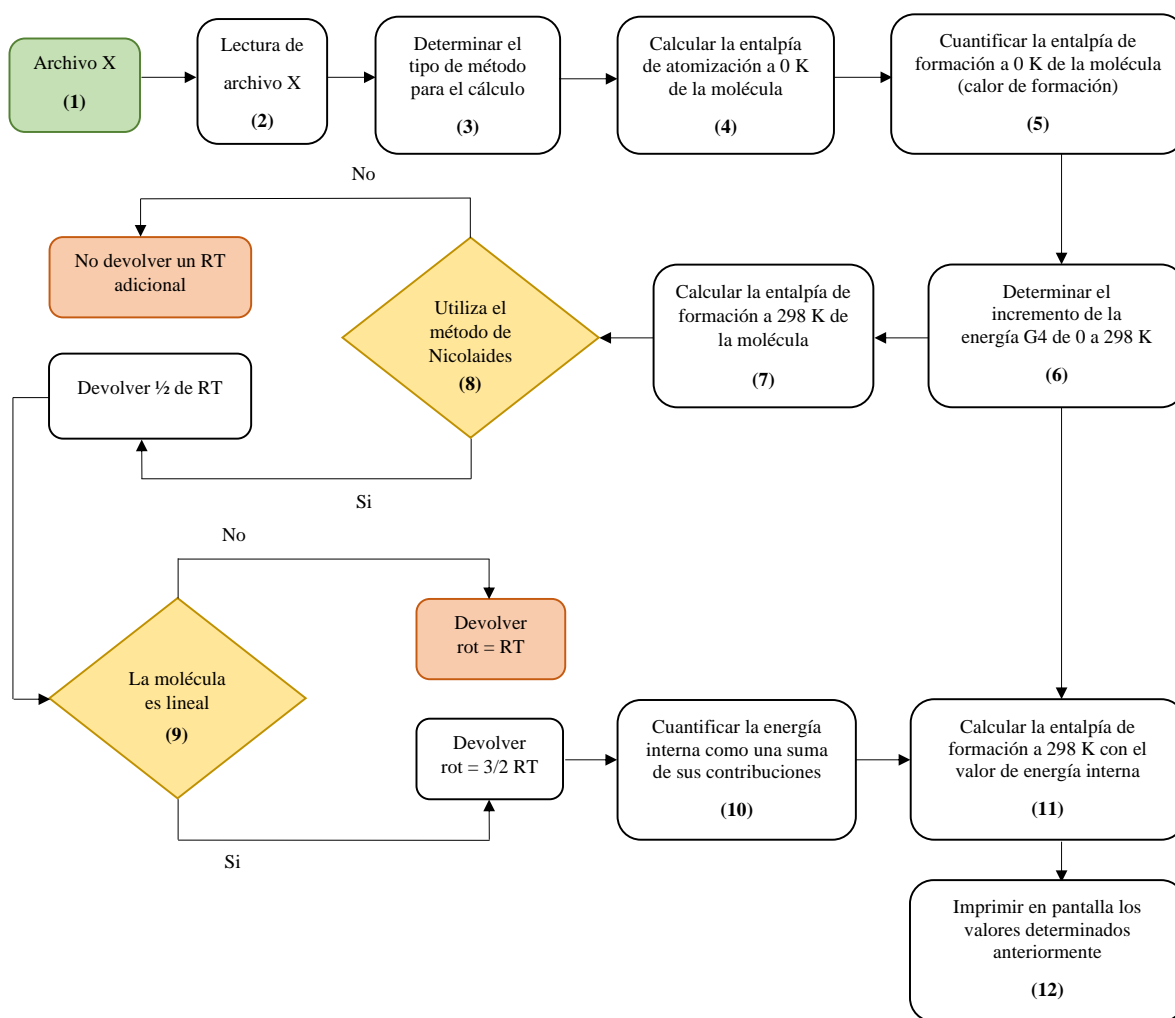


Figura 5.1: Diagrama de flujo general

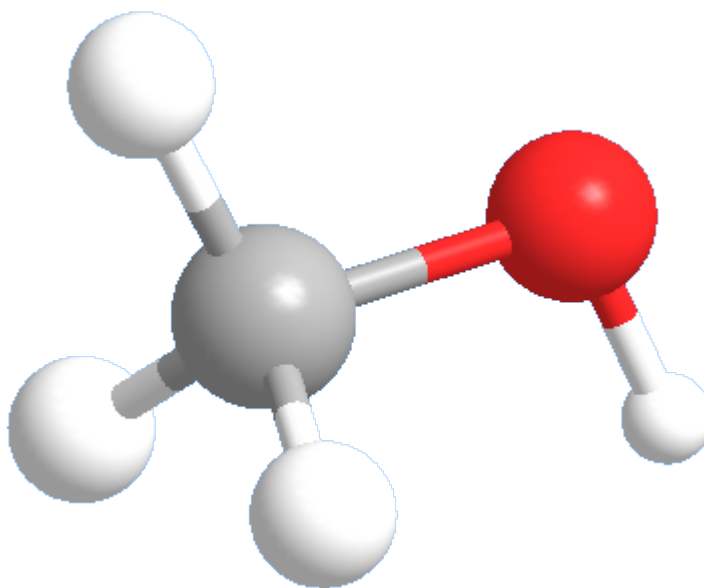


Figura 5.2: Molécula de metanol, utilizada para explicar el diagrama de flujo general del programa.

5.1.1. Paso 1 del diagrama de flujo general

El programa comienza con el uso del 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 estas, 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 dichas especies. 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. Este programa sólo cuenta con un método, el G4 de Gaussian 09. Hecho esto, el programa tiene la certeza de que datos ocupar para las especies atómicas antes leídas. Aunque el programa tiene únicamente el método G4, 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.

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

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

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

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

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

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

5.1.6. Paso 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 (véase las ecuaciones 5.16, 5.17, 5.18 y 5.19. Para terminar, 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 Nicolaides [3] (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 [1] 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 [1] (ecuacion 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.

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

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).

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

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

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

5.1.10. Paso 11 del diagrama de flujo general

El último paso 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 Heats of formation:
14
15 0K          -190.11 kJ mol-1
16 0K          -45.41 kcal mol-1
17
18 Using Nicolaides method:
19
20 298K        -201.21 kJ mol-1
21 298K        -48.06 kcal mol-1
22
23 Using G4 Enthalpy:
24
25 298K        -201.21 kJ mol-1
26 298K        -48.06 kcal mol-1
27 =====

```


5.2. Código

El lenguaje de programación utilizado para la creación de este programa 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, esto, permite reciclar el código para futuros proyectos [4]. A continuación, se explican las diferentes clases que existen en este programa.

Clases

A continuación, se enlistan los nombres de las clases utilizadas para este programa:

- Enthalpyinputdata
- Method
- EnthalpyG4

Clase Enthalpyinputdata

Esta clase 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 (Nicolaidés 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.

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.

Clase EnthalpyG4

La función de esta clase 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 el programa funciona 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 [5]. Las moléculas elegidas son isómeros del nitrobenzaldeído (figura 5.3) y son:

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

Los derivados de nitrobenzaldehído 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, etc [5].

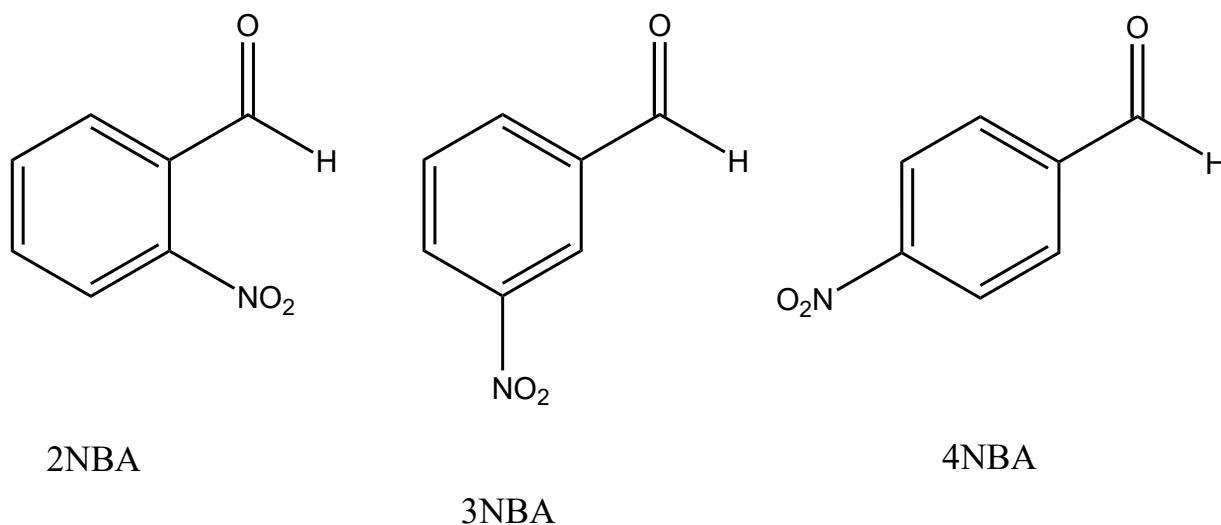


Figura 5.3: Estructuras moleculares del 2-nitrobenzaldehído (2NBA), 3-nitrobenzaldehído (3NBA) y 4-nitrobenzaldehído (4NBA).

Las entalpías de formación de las moléculas fueron calculadas utilizando la energía G4 a $T = 0$ K, además, se utilizaron las aproximaciones de Nicolaides, Oscilador Armónico y Rotor Rígido en todas las moléculas [1, 3]. 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 [6], excluyendo el valor del átomo de Carbono, cuyo dato coincide con Tajti y otros [7]. Los archivos de salida provienen del software **Gaussian09**, mientras que el archivo que contiene la información necesaria para nuestro programa fue obtenida por el script **gendeltahinputfile** (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

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 [5], 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 Nicolaides 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

```

5.3.2. Conjunto de pruebas: 3NBA

```

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 Nicolaidis method:

```

```

17 298K      -56.26 kJ mol-1
18 298K      -13.44 kcal mol-1

```

20 Using G4 Enthalpy:

```

21 298K      -53.82 kJ mol-1
22 298K      -12.85 kcal mol-1

```

```

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 OK      -35.36 kJ mol-1
14 OK      -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 =====

```

5.3.3. Conjunto de pruebas: 4NBA

```

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
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:

```


Label	$\Delta_f H_m^\circ(298.15K) kJ \cdot mol^{-1}$
2NBAA	-28.19
2NBAB	-36.25
3NBAA	-53.82
3NBAB	-55.46
4NBAA	-53.84

Tabla 5.1: Entalpías de formación en fase condensada del 2-nitrobenzaldehído (2NBA), 3-nitrobenzaldehído (3NBA) y 4-nitrobenzaldehído (4NBA) a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa, reportadas por Ximello y otros [5].

```

13 0K          -33.82 kJ mol-1
14 0K          -8.08 kcal mol-1
15
16 Using Nicolaides method:
17 298K        -56.33 kJ mol-1
18 298K        -13.45 kcal mol-1
19
20 Using G4 Enthalpy:
21 298K        -53.84 kJ mol-1
22 298K        -12.86 kcal mol-1
23
24 =====

```

Las 4 pruebas preliminares también se realizaron con el fin de reconocer posibles errores en los resultados durante la ejecución del programa. No obstante, lo anterior sirve para confirmar que las comparación con Ximello y otros [5] 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.

Capítulo 6

Conclusión

conclusiones

Funcionamiento del programa

Para comenzar con el uso del programa **EnthalpyG4** 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 $ computeEnthalpyG4 .x$
```

El funcionamiento adecuado de **EnthalpyG4** se muestra a continuación.

```
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.
```

```

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 $./computeEnthalpyG4.x$
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 $ ./computeEnthalpyG4.x -h$
```

Por lo tanto, la nomenclatura del programa sería:

```
1 $ ./computeEnthalpyG4.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 [7].

```
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 **EnthalpyG4**, se crearon 3 programas que permiten determinar la entalpía de formación por distintos métodos al G4 de **Gaussian09** con diferentes valores reportados en la literatura científica [2, 6, 7]. Sus usos e interfaces son semejantes a **EnthalpyG4**, 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/EnthalpyG4>
<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 [1, 3, 6]. **EnthalpyNIST** admite los siguientes métodos de **Gaussian09**: G3, G3MP2, G4, CBS-APNO and CBS-QB3 [2].

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 [7] con correcciones térmicas para elementos en su estado estándar a $T = 298.15$ K [1, 3, 6]. **EnthalpyNIST** admite los siguientes métodos de **Gaussian09**: G3, G3MP2, G4, CBS-APNO and CBS-QB3 [2].

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 [1, 3]. 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) [6]. **EnthalpyArgonne** admite los siguientes métodos de **Gaussian09**: G3, G3MP2, G4, CBS-APNO and CBS-QB3 [2].

Bibliografía

- [1] McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper and Row, 1976.
- [2] Simmie J. M. y Somers K. P., *The Journal of Physical Chemistry A* **119**, 7235 (2015), PMID: 25580800.
- [3] Nicolaides A., Rauk A., Glukhovtsev M. N., y Radom L., *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 17460 (1996).
- [4] Allain A., *Jumping into C++*, 2015.
- [5] 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).
- [6] Chase M., *NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition*, American Institute of Physics, 1998.
- [7] 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).