



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS

TÍTULO DE LA TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

ÉDWAR 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 deternelo [...]

[...] 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	9
5.1.2. Paso 2 del diagrama de flujo general	10
5.1.3. Paso 3 del diagrama de flujo general	11
5.1.4. Paso 4 del diagrama de flujo general	11
5.1.5. Paso 5 del diagrama de flujo general	12
5.1.6. Paso 6 del diagrama de flujo general	12
5.1.7. Paso 7 del diagrama de flujo general	13
5.1.8. Paso 8 y 9 del diagrama de flujo general	13
5.1.9. Paso 10 del diagrama de flujo general	13

ÍNDICE GENERAL

5.1.10. Paso 11 del diagrama de flujo general	14
5.2. Código	15
5.3. Conjunto de pruebas	16
6. Conclusión	17
A. Apéndice	18
Referencias	22

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

Índice de cuadros

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 vio 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 entalpia 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 que calcula entalpias de formación de compuestos orgánicos a 298 K a partir de archivos de salida del software Gaussian. 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. Todo ello, culminó en la creación de un programa de cómputo que automatiza el cálculo de entalpias 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. El procedimiento general se observa en el siguiente diagrama de flujo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

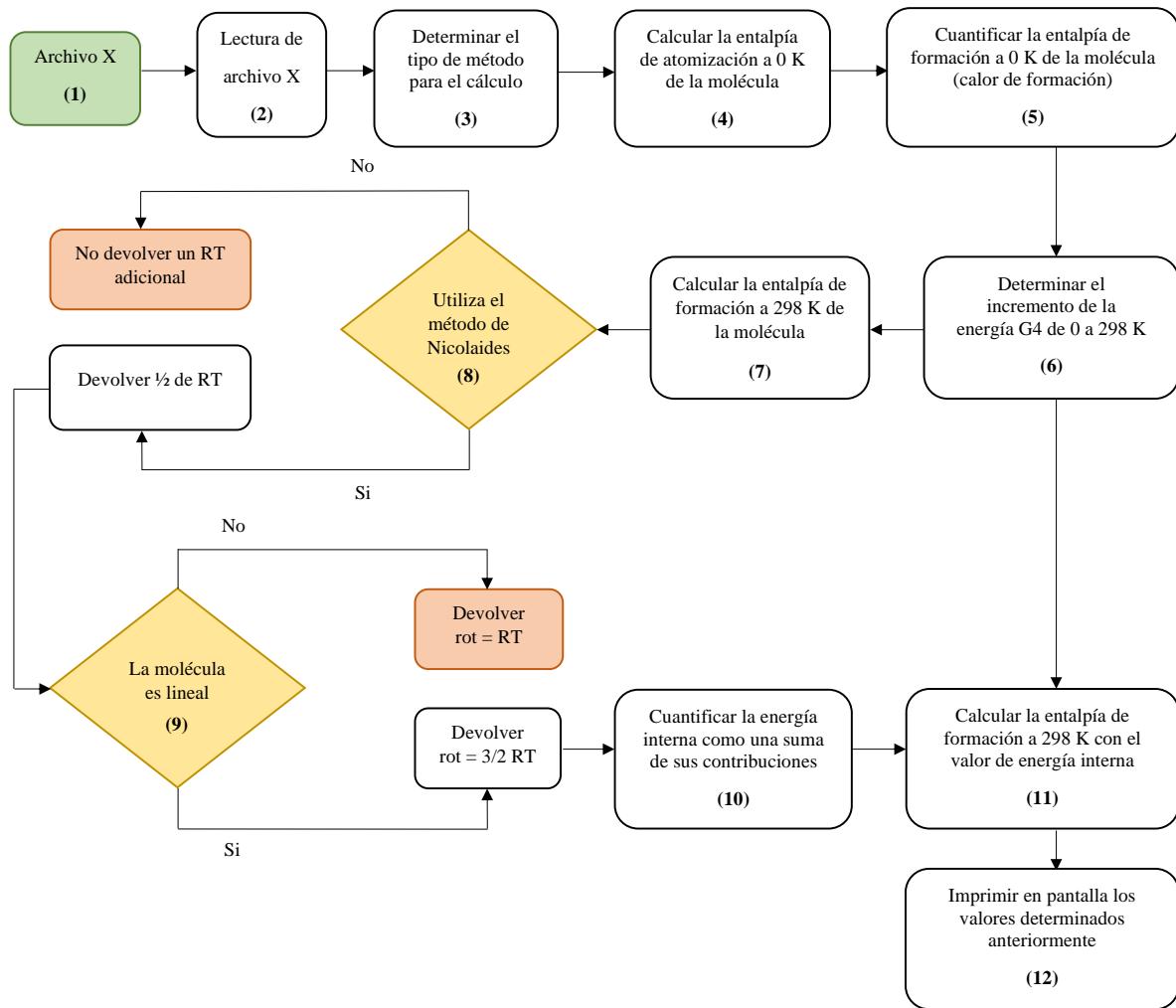


Figura 5.1: Diagrama de flujo general

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).

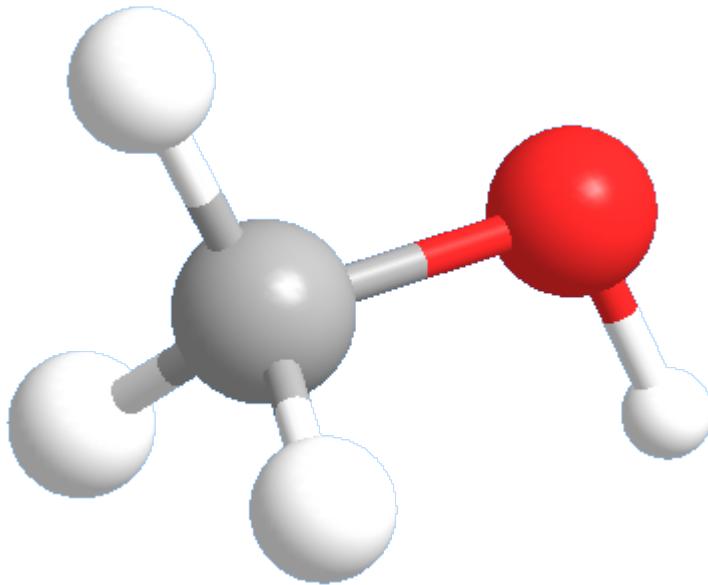


Figura 5.2: Molécula de metanol, utilizada para explicar el diagrama de flujo general del programa.

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 -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 (Nicolaides 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 0 K, la entalpía G4 a 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. Despues, se leerá el tipo de molécula (lineal o no lineal), posteriormente, el modelo de aproximación usada (Nicolaides 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 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 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.

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

$$\Delta H_{a0}^{\ominus}(CH_3OH) = -37,834170 + 4(-0,501420) - 75,045500 - (-115,651767) h \quad (5.2)$$

$$\Delta H_{a0}^{\ominus}(CH_3OH) = -114,885349 + 115,651767 h \quad (5.3)$$

$$\Delta H_{a0}^{\ominus}(CH_3OH) = (-0,766417 h)(2625,4997480 \text{ } kJ \cdot mol^{-1}) \quad (5.4)$$

$$\Delta H_{a0}^{\ominus}(CH_3OH) = 2012,2276 \text{ } kJ \cdot mol^{-1} \quad (5.5)$$

5.1.5. Paso 5 del diagrama de flujo general

Hecho lo anterior, se realiza el cálculo de la entalpía de formación a 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 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.

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

$$\Delta H_{f0}^{\ominus}(CH_3OH) = 711,185 + 4(216,03500) + 246,7900 - 2012,2276 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.7)$$

$$\Delta H_{f0}^{\ominus}(CH_3OH) = 1822,115 - 2012,2276 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.8)$$

$$\Delta H_{f0}^{\ominus}(CH_3OH) = -190,1126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.9)$$

$$\Delta H_{f0}^{\ominus}(CH_3OH) = (-190,1126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})(0,023888 \text{ kcal}) \quad (5.10)$$

$$\Delta H_{f0}^{\ominus}(CH_3OH) = -45,41 \text{ kcal} \quad (5.11)$$

5.1.6. Paso 6 del diagrama de flujo general

El paso 6 se encarga de cuantificar la diferencia entre las dos cantidades G4 (298 K y 0 K) leídas en el paso 1. Además, se realiza una conversión de unidades de energía (hartree a kJ). En las ecuaciones siguientes, se observa este paso con detalle.

5.1.7. Paso 7 del diagrama de flujo general

En el paso 7 se obtiene el valor de la entalpía de formación a 298 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. Para terminar, se realiza una conversión de unidades de energía (kJ a kcal).

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. Comienzan con dos sentencias de condición que evalúan parámetros de la molécula, como son:

1. Si es lineal o no lo es.
2. Qué tipo de aproximación usar.
3. El número de modos de vibración.
4. Frecuencias vibracionales.

Después, continua con una estructura de control que se repetirá el mismo número de veces que el número de modos de vibración que tiene la molécula. La iteración usa tres fórmulas que provienen de la termodinámica estadística (ecuacion 1,2,3) y permiten calcular la energía interna como una suma de las contribuciones vibracionales, rotacionales, traslacionales y electrónicas. El valor que se obtiene en la primera iteración es acumulativo para los subsiguientes. Concluida la determinación, se devuelve la suma total de la energía interna.

5.1.9. Paso 10 del diagrama de flujo general

El paso 10 simplemente remplaza el valor obtenido anteriormente, por el valor calculado en el paso 6 en la determinación de la entalpía de formación a 298 K, es decir, en el paso 7. Para terminar, se hace una conversión de unidades de energía (kJ a kcal).

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 =====
2      New calculation of molecular enthalpies of formation
3
4 Enthalpies of formation of gaseous atoms at 0 K and thermal
5 corrections for elements in their standard state at 298.16 K
6 from:
7
8      NIST-JANAF Thermochemical Tables J. Physics Chem.
9          Data Monograph 9, 1998, 1-1951.
10 =====
11 Heats of formation:
12   0K      -190.11 kJ mol-1
13   0K      -45.41 kcal mol-1
14 Using Nicolaides method:
15   298K    -201.21 kJ mol-1
16   298K    -48.06 kcal mol-1
17 Using G4:
18   298K    -201.21 kJ mol-1
19   298K    -48.06 kcal mol-1
20 =====
```

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. 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
- Enthalpyoutputdata

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 (Nicolaides 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 entalpia de formación a 298 K por el método de atomización y finalmente, la entalpía de formación a 298 K con correcciones en la energía interna.

Clase Enthalpyoutputdata

Enthalpyoutputdata es la clase encargada de devolver los valores calculados anteriormente, imprimiéndolos en la pantalla a través de la línea de comandos.

5.3. Conjunto de pruebas

Capítulo **6**

Conclusión

conclusiones

Apéndice

Funcionamiento del programa

Para comenzar con el empleo del programa es necesario compilar el código. La herramienta que genera el ejecutable y otros archivos fuente y no fuente se conoce como **make**. Una vez hecho esto, se produce el ejecutable:

```
1 $ compute-enthalpy-atG4.x$
```

APÉNDICE

El funcionamiento de este programa se muestra a continuación:

```
1 $ ./compute-enthalpy-atG4.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 298.16 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      0K      -190.11 kJ mol-1  
15      0K      -45.41 kcal mol-1  
16 Using Nicolaides method:  
17      298K     -201.21 kJ mol-1  
18      298K     -48.06 kcal mol-1  
19 Using G4:  
20      298K     -201.21 kJ mol-1  
21      298K     -48.06 kcal mol-1  
22 ======
```

Cuando el programa se ejecuta de manera adecuada, se observará el letrero anterior.

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

```
1 $ ./compute-enthalpy-atG4.x$  
2 terminate called after throwing an instance of std::  
3 logic_error  
4 what(): basic_string::_M_construct null not valid  
5 Abortado (core generado)
```

Posibles mejoras al programa

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. Estas, podrían ser mostradas al usar la bandera “-h”. Las banderas pueden ser utilizadas de la siguiente manera:

```
1 $ ./compute-enthalpy-atG4.x -h$
```

Por lo tanto, la nomenclatura del programa sería:

```
1 $ ./compute-enthalpy-atG4.x -flag molecule.dat$
```

Dónde **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 [1].

```
1 $ -a$
```

Utilizar los valores experimentales de los átomos de Hidrógeno, Carbono, Nitrógeno, Oxiígeno y Azufre reportados por ARGONNE_DATA from J. Phys. Chem. 100 17460 (1996).

```
1 $ -s$
```

Guardar el archivo de salida después de haberse ejecutado el algoritmo correctamente.

```
1 $ -h$
```

Muestra un menú de ayuda para el manejo del programa.

Bibliografía

- [1] Tajti A., Szalay P., Császár A., Kállay M., Gauss J., Valeev E., Flower B., Vázquez J., y Stanton J., *J. Chem. Phys.* **121**, 11599 (2004).