

**CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS DE COMPUESTOS  
HETEROCICLOS CON ÁTOMOS DE AZUFRE**

**MIGUEL ANGEL REATIGA HERRERA  
KENNY ALEJANDRO VELASCO GRANDAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

**CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS DE COMPUESTOS  
HETEROCICLOS CON ÁTOMOS DE AZUFRE**

**MIGUEL ANGEL REATIGA HERRERA  
KENNY ALEJANDRO VELASCO GRANDAS**

**Trabajo de grado para optar el título de ingeniero químico**

**Director**

**RAMIRO MARTINEZ REY  
PhD. en Ingeniería Química**

**Codirector**

**Giovanni Morales  
PhD. en Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

## DEDICATORIA

*Previamente a Dios, a mis padres por su gran esfuerzo y dedicación al apoyarme siempre, a mis amigos y familiares por estar presentes en cada momento, y a nuestros directores de tesis ing. Giovanni Morales e ing. Ramiro Martínez Rey quienes han confiado en nosotros para realización de este proyecto.*

***Miguel Angel Reatiga Herrera***

*A Dios por ser la fuerza motora de todo, y mi guía en todos los aspectos de mi vida.*

*A mis padres por todo su apoyo, sacrificio y amor inconmensurable, sin ellos no estaría dando este gran paso.*

*A mis hermanos, por estar siempre ahí, por sus voces de aliento y experiencias compartidas.*

*Y a todas y cada una de las personas que de una u otra manera han aportado su grano de arena como base en la cosecha de este gran logro.*

***Kenny Alejandro Velasco Grandas***

## **AGRADECIMIENTOS**

Primeramente, a Dios, por ser nuestra guía y sustento en cada paso de nuestras vidas.

A nuestros padres, que con esfuerzo y dedicación contribuyeron en nuestra formación como personas íntegras y con valores orientados a servir a los demás.

A los ingenieros Ramiro Martínez y Giovanni Morales, por aceptarnos bajo su dirección, por el apoyo y aporte de sus conocimientos en pro de este proyecto.

Así mismo a cada uno de los docentes de la Escuela de Ingeniería Química por sus enseñanzas y experiencias en la preparación de esta profesión.

A nuestros amigos y demás personas con quienes compartimos, y que de una u otra manera siempre estuvieron ahí para nosotros.

Finalmente, a esta universidad por cobijarnos y permitirnos cosechar un nuevo triunfo en este camino por la vida.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	16
1. METODOLOGÍA .....	20
1.1 PLANTEAMIENTO DE ESTRUCTURAS DE COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS AZUFRADOS Y SU REPRESENTACIÓN POR MEDIO DE LOS GRUPOS DE CONTRIBUCIÓN.....	20
1.2. IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS CONOCIDOS Y DESCONOCIDOS .....	23
1.3. CÁLCULOS MOLECULARES DE LA OPTIMIZACIÓN DE LA, FRECUENCIAS VIBRACIONALES Y CALORES DE FORMACION DE LOS COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS AZUFRADOS.....	24
1.4. ESTIMACIÓN DE LOS CALORES DE FORMACIÓN MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE LA REACCIÓN DE ATOMIZACIÓN.....	24
1.5. DETERMINACIÓN DE LOS GRUPOS DE CONTRIBUCIÓN DESCONOCIDOS MEDIANTE REGRESIÓN LINEAL MÚLTIPLE .....	28
1.6 ANÁLISIS Y VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS. ....	29
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	31
2.1 PLANTEAMIENTO DE LOS COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS CON ÁTOMOS DE AZUFRE Y SUS RESPECTIVOS GRUPOS DE CONTRIBUCIÓN .	31
2.2 IDENTIFICACIÓN DE LOS GRUPOS DE CONTRIBUCIÓN DE BENSON CONOCIDOS Y DESCONOCIDOS .....	32
2.3 CÁLCULOS MOLECULARES DE CALORES DE FORMACIÓN.....	33
2.4 CÁLCULO DE CALOR DE FORMACIÓN POR EL MÉTODO DE REACCIONES DE ATOMIZACIÓN .....	35
2.5 CÁLCULO DE GRUPOS DE CONTRIBUCIÓN POR REGRESIÓN LINEAL MÚLTIPLE .....	37
2.6 ANÁLISIS DE DATOS .....	38

3. CONCLUSIONES .....	43
4. RECOMENDACIONES.....	44
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
BIBLIOGRAFÍA.....	49
ANEXOS.....	54

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Esquema de la metodología propuesta .....	20
Figura 2. Molécula 1 grupo 1 .....	21
Figura 3. Molécula 2 grupo 1 .....	21
Figura 4. Molécula 3 grupo 1 .....	22
Figura 5. Molécula 4 grupo 4 .....	22
Figura 6. Molécula y su grupo de contribución .....	23
Figura 7. Formulación y proceso de la reacción de atomización .....	27

## LISTA DE GRÁFICAS

	<b>Pág.</b>
Gráfica 1. Porcentaje de error moléculas grupo 1.....	40
Gráfica 2. Porcentaje de error moléculas grupo 2.....	40
Gráfica 3. Porcentaje de error moléculas grupo 3.....	41

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Moléculas planteadas y sus grupos de contribución .....	31
Tabla 2. Matriz grupos de contribución desconocidos .....	32
Tabla 3. Matriz grupos de contribución conocidos .....	33
Tabla 4. Calor de formación para cada molécula simulada [21] .....	34
Tabla 5. Método de reacciones de atomización para el etano y propano .....	35
Tabla 6. Calor de formación por el método de reacciones de atomización.....	36
Tabla 7. Valores de los grupos de contribución de Benson obtenidos por RLM. ....	37
Tabla 8. Calores de formación obtenidos por el método de Grupos de contribución de Benson .....	39

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Moléculas estudiadas (azufre, carbón e hidrogeno) .....	54
Anexo B. Matriz de grupos de contribución .....	46
Anexo C. Grupos de contribución desconocidos .....	47
Anexo D. Matriz de grupos de contribución conocidos .....	48
Anexo E. Cálculos de calor de formación por reacciones de atomización.....	49
Anexo F. Regresión Lineal Múltiple .....	50
Anexo G. Análisis de Datos .....	55

## RESUMEN

**TÍTULO:** CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS DE COMPUESTOS HETEROCICLOS CON ÁTOMOS DE AZUFRE\*

**AUTORES:** MIGUEL ANGEL REATIGA HERRERA  
KENNY ALEJANDRO VELASCO GRANDAS\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Grupos de contribución de Benson, Calor de formación, Reacción de atomización, Cálculos DFT, B3LYP, Regresión lineal múltiple, Compuestos heterocíclicos con azufre.

### DESCRIPCIÓN:

Este trabajo de investigación fue hecho con el objetivo de obtener los valores de los grupos de contribución de Benson no reportados en la literatura, para el cálculo del calor de formación estándar de compuestos heterocíclicos con átomos de azufre. Las geometrías, las frecuencias y las energías moleculares fueron estimadas mediante la aplicación de cálculos DFT con nivel de teoría B3LYP/6-311G++(d,p), realizados en el software Gaussian03. Estas energías fueron utilizadas para la aplicación del método de reacciones de atomización, con el que se encontraron valores de los calores de formación teóricos de las moléculas estudiadas. El desglose de las moléculas en sus grupos de contribución y el cálculo de los calores de formación llevó a la aplicación de regresión lineal múltiple utilizando matrices. Resolviendo esta ecuación, se hallaron los calores de formación para los grupos de contribución desconocidos. Se realizaron cálculos de los errores e intervalos de confianza para los calores de formación, tomando como valor teórico el obtenido por la reacción de atomización, y como valor experimental el obtenido de los valores de los grupos de contribución desconocidos; esto con el objeto de analizar la exactitud de la regresión aplicada. Según esto, se clasificaron los errores en tres grupos, donde en el tercer grupo se observó los márgenes de error más apreciables -mayores al 100%-, debido a que las moléculas presentan interacciones entre átomos no enlazados, que se recomienda deben ser incluidos como término adicional dentro de los cálculos matriciales para reducir la incertidumbre de los valores de los grupos de contribución estudiados.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico Químicas, Escuela de ingeniería Química, director: Ramiro Martínez Rey, PhD, Codirector: Giovanni Morales I.Q. Dr.

## ABSTRACT

**TITLE:** CALCULATION OF THERMOCHEMICAL PROPERTIES OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS WITH SULFUR ATOMS\*

**AUTHORS:** MIGUEL ANGEL REATIGA HERRERA  
KENNY ALEJANDRO VELASCO GRANDAS\*\*

**KEYWORDS:** Benson Contribution Groups, Formation Heat, Atomization Reaction, DFT Calculations, B3LYP, Multiple Linear Regression, Heterocyclic Compounds.

### DESCRIPTION:

This research was done with the objective of obtaining the values of the Benson contribution groups not reported in the literature for the calculation of the standard formation heat of heterocyclic compounds with sulfur atoms. Geometries, frequencies and molecular energies were estimated by applying DFT calculations with theory level B3LYP/6-311G++(d,p), performed in the Gaussian03 software. These energies were used for the application of the method of atomization reactions with which were found values of the theoretical heats of the studied molecules. The breakdown of the molecules into their contribution groups and calculation of the heats of formation led to the application of multiple linear regression using matrices. Solving this equation, the heats of formation were found for unknown contribution groups. Calculations of the errors and confidence intervals were made for the heat of formation, taking as theoretical value the one obtained by the atomization reaction, and as an experimental value that obtained from the values of the unknown contribution groups; This in order to analyze the accuracy of the applied regression. Accordingly, the errors were classified into three groups, where the most appreciable error margins - greater than 100% - were observed in the third group, because the molecules have interactions between unbound atoms, which should be included as Additional term within the matrix calculations to reduce the uncertainty of the values of the contribution groups studied

---

\* Undergrade final Work

\*\* Faculty of Engineering Physical Chemical. School of Engineering Chemical, director: Ramiro Martínez Rey, PhD, Codirector: Giovanni Morales Ch.E, Ph.D.

## INTRODUCCIÓN

Para estimar propiedades termoquímicas se usa el llamado método de grupos de contribución de Benson. En este se relaciona cada sustancia con su respectiva estructura molecular, donde cada sustancia se considera formada por la unión de grupos estructurales definidos previamente. A cada uno de ellos se les asigna un determinado valor como contribución o aporte a dicha propiedad. De esta manera, se proporciona la ventaja de rápidas estimaciones sin demasiados requerimientos computacionales [1]. A pesar de ello, no existe una amplia base de datos de grupos de contribución, [2][3] lo que dificulta el cálculo de propiedades fisicoquímicas de diversos compuestos, como es el caso de los mercaptanos en la industria petrolera [4]. Existen dos formas de calcular propiedades termoquímicas: 1. Métodos experimentales [5], que resultan muy costosos en la mayoría de las ocasiones y reportan errores experimentales; En este trabajo de investigación se reportan compuestos organosulfurados a los cuales no es posible realizar estimaciones experimentales, debido a que poseen propiedades fisicoquímicas como malos hedores y toxicidad [6] 2. El método de modelamiento molecular mediante el uso de software [7] y algunos fundamentos teóricos mecanocuánticos sobre métodos cuánticos resulta ser más sencilla para obtener propiedades de moléculas de interés.

Los autores Zhong Cao, Lixian Sol, Xueqiang Cao, Yinghe Él, hacen referencia al estudio de las propiedades termoquímicas por medio de modelamiento molecular, y señalan la teoría del funcional de densidad (DFT) con nivel de teoría B3LYP / 6-31G (d) enfocado a los mercaptanos como método cuántico de cálculo. [8]

Este trabajo de investigación pretende, mediante el modelamiento molecular crear una base que aporte información de propiedades termoquímicas de grupos de

contribución desconocidos con átomos de azufre, que facilite futuros estudios. Para ello se debe calcular los calores de formación y optimizar la geometría de diversos compuestos heterocíclicos azufrados utilizando el nivel de teoría B3LYP /6- 31 G (d), donde B3 es una correlación de cambio y se refieren a 3 parámetros funcionales de Becke que utiliza 3 parámetros para mezclar en la correlación de intercambio de Hartree-Fock exacta y LYP es la correlación funcional Lee Yang y Parr que recupera correlación electrónica dinámica (que utilizan un ajuste a cálculos ab initio sobre el átomo). B3LYP es popular por muchas razones. Fue uno de los primeros métodos DFT que fue una mejora significativa sobre Hartree-Fock. B3LYP es generalmente más rápido que la mayoría de las técnicas Post Hartree-Fock y generalmente produce resultados comparables [24][25]; y estimar los grupos de contribución faltantes en los compuestos heterocíclicos azufrados utilizando regresión lineal múltiple. El conocimiento de propiedades de grupos de contribución de Benson, permite de manera más fácil y rápida el cálculo de propiedades termoquímicas de cualquier compuesto, sin la necesidad de métodos experimentales, que por lo general son muy costosos, a diferencia de los métodos computacionales. Existen diferentes aspectos para tener en cuenta: El calor estándar de formación,  $\Delta H$  (kcal/mol), se define como el calor involucrado cuando se forma un mol de sustancia a partir de sus elementos en sus respectivos estados estándar. La temperatura estándar es de 298.15K (25°C) y la presión estándar es de 1 atmósfera. El estado estándar de los elementos se refiere a su estado de agregación. Por convención, el calor estándar de formación de dicho elemento vale cero. Por ejemplo,  $H_2(g)$ ,  $O_2(g)$ ,  $N_2(g)$ , C (s, grafito),  $Cl_2(g)$ ,  $F_2(g)$ , Fe(s), Ar(g), Na(s), He(g), K(s), etc. [9]

Grupos de contribución: La propiedad termoquímica de una molécula se obtiene utilizando las contribuciones debidas a grupos de contribución de Benson. Un grupo está definido como un átomo polivalente (número de ligandos  $\geq 2$ ) dentro de una molécula teniendo en cuenta todos los demás ligandos. En la nomenclatura se identifica primero, el átomo polivalente, y seguido de este se colocan los ligandos.

Así  $C/H_3/C$  representa un átomo de carbono conectado a 3 hidrógenos y a otro carbono. Este grupo es conocido como el grupo primario metil. **[10]**

Cálculos mecanocuánticos: La química computacional es todo aquel aspecto de la química el cual es explicado mediante el uso de un ordenador y un software. Ésta comprende dos grandes Teorías, la mecánica molecular y la mecánica cuántica, siendo ésta última utilizada en la química computacional (década de los setentas) al ser incluida en los modelos teóricos y basada en la ecuación de Erwin Schrödinger **[11]**. La química computacional abarca un amplio rango de métodos matemáticos que pueden dividirse en dos grandes Teorías:

La mecánica molecular: que aplica las leyes de la física clásica al núcleo molecular, sin considerar explícitamente a los electrones.

La mecánica cuántica: se basa en la ecuación de Schrödinger para describir una molécula con un tratamiento directo de la estructura electrónica, y que se subdivide a su vez en dos clases según el tratamiento realizado, métodos semiempíricos y métodos ab initio ("desde el principio"). **[12]** Nuestros cálculos mecanocuánticos son llevados a cabo con el programa Gaussian 03W.

Software Gaussian: Es un sistema de programas interconectados para ejecutar una serie de cálculos de estructura electrónica, cuyos resultados permiten predecir muchas propiedades químicas como por ejemplo energías y estructuras moleculares, frecuencias vibraciones, propiedades termoquímicas entre otras.

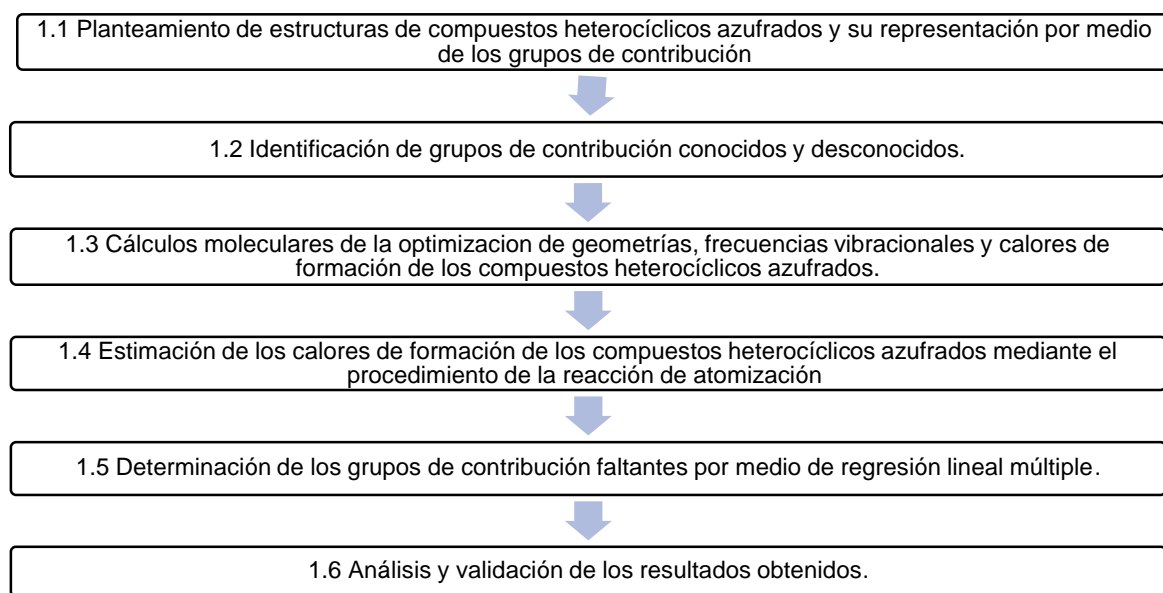
Está diseñado para estudiar sistemas en fase gaseosa y en solución, en su estado fundamental y estados excitados los que nos permiten encontrar lo que mecanismos de reacción y energías de excitación. **[13]**

La Teoría del Funcional de Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), aplicada a sistemas electrónicos, es una aproximación variacional alternativa a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica. Su uso en este trabajo de investigación se debe a los gastos computacionales apreciablemente bajos comparados con métodos funcionales tradicionales como el Hartree-Fock y sus descendientes correlacionales. **[14] [15]**

## 1. METODOLOGÍA

A continuación, se presenta la metodología seguida en el presente trabajo de investigación.

**Figura 1. Esquema de la metodología propuesta**

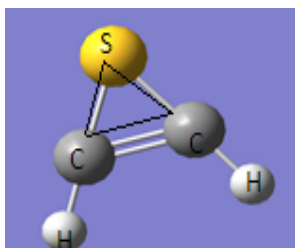


### 1.1 PLANTEAMIENTO DE ESTRUCTURAS DE COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS AZUFRADOS Y SU REPRESENTACIÓN POR MEDIO DE LOS GRUPOS DE CONTRIBUCIÓN

Para el planteamiento de los compuestos, se realizó una busca bibliográfica,[2][3] en la cual se encontraron 6 compuestos base, a los cuales se les asigno un grupo según la cantidad de átomos que conformaran el anillo principal de cada compuesto, así, por ejemplo, el grupo 1 estará conformado por compuestos que tengan 3 átomos en su anillo principal, el grupo 2 por compuestos con 4 átomos en su anillo

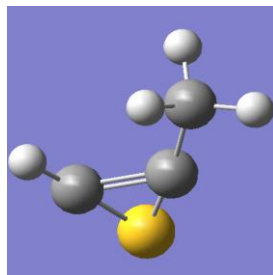
principal, hasta el grupo 6; además, la molécula base de cada grupo se configuró con diferentes átomos con el objetivo de obtener un mayor número de moléculas y de esta manera generar nuevos grupos de contribución de Benson (diferentes a la de la molécula base). A continuación, se puede apreciar el compuesto base del grupo 1, en el cual su anillo principal contiene un átomo de azufre unido a dos átomos de carbono que están unidos por un doble enlace. El color amarillo denota que el átomo es un azufre, el color gris que es un carbono, y el color blanco que se trata de hidrogeno.

**Figura 2. Molécula 1 grupo 1**



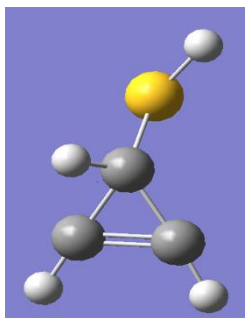
Se aprecia en la Figura 3 que a partir de la molécula base 1 de 3 átomos en su anillo principal, se cambió uno de los hidrógenos por un grupo metilo, para conformar otra molécula que permita obtener grupos de contribución de Benson diferentes a los de la molécula base 1.

**Figura 3. Molécula 2 grupo 1**



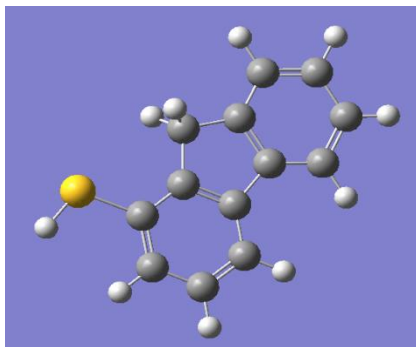
Así mismo, en la Figura 4 se observa que la molécula base 1 fue modificada cambiando el azufre del anillo por un carbono, y uniéndolo a este un azufre, convirtiéndolo en un compuesto tipo tiol.

**Figura 4. Molécula 3 grupo 1**



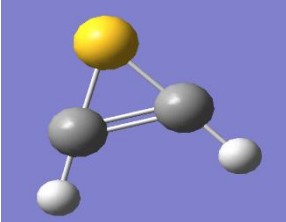
Para el planteamiento de otras moléculas se hizo una unión de dos o más compuestos heterocíclicos como se observa en la Figura 5 que contiene dos anillos de benceno combinados a un anillo de 5 átomos en su anillo principal. La lista completa de los compuestos estudiados en este estudio se encuentra en el Anexo A.

**Figura 5. Molécula 4 grupo 4**



Para cada molécula planteada se especifican sus respectivos grupos de Contribución de Benson, como podemos observar en la figura 6

**Figura 6. Molécula y su grupo de contribución**

MOLÉCULA		GRUPO DE CONTRIBUCIÓN
1		1) 2(Cd/S/H) + S/Cd2 + RC1

En la Figura 6 se aprecia el compuesto tiireno, con su respectivo grupo de contribución, que como se puede ver se obtiene tomando cada átomo que conforma la molécula, seguido de los átomos a los que esta enlazado. La notación para la conformación de estos grupos de contribución es: para átomos con doble enlace se indica con una d después de la letra que representa el elemento; para átomos con triple enlace con una t; para carbonos que se encuentran en un grupo fenilo se indica con la letra b; y para átomos de carbono que se encuentran conformando tanto un anillo del grupo fenilo, como otro anillo –en el caso de los compuestos que resultaron de la combinación de compuestos de distinto número de átomos en sus anillos-, se identifican con las letras bf.

## 1.2. IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS CONOCIDOS Y DESCONOCIDOS

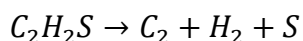
A partir del desglose de los compuestos en sus grupos de contribución, se permite la conformación de un matriz de grupos de contribución, después se realiza una búsqueda bibliográfica [2][3] para definir dos matrices, una correspondiente a los grupos de contribución conocidos (Anexo C) y otra a grupos de contribución desconocidos (Anexo D) en las cuales se expresa la cantidad de veces que se repite cada uno respecto a cada compuesto.

### 1.3. CÁLCULOS MOLECULARES DE LA OPTIMIZACIÓN DE LA, FRECUENCIAS VIBRACIONALES Y CALORES DE FORMACION DE LOS COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS AZUFRADOS.

Inicialmente se crea y visualiza cada uno de los compuestos con software *GaussView* (Windows), luego, Se realizan los cálculos de optimización de geometrías (optimización + frecuencia) realizados con el método funcional DFT aplicado al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d) con el software *Gaussian03* (Windows)[22]; además es necesario corroborar la estabilidad de los compuestos revisando que las frecuencias vibracionales sean positivas; finalmente se prosigue al cálculo del calor de formación por el método funcional DFT al nivel de teoría B3LYP/6-311G++(d,p).

### 1.4. ESTIMACIÓN DE LOS CALORES DE FORMACIÓN MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE LA REACCIÓN DE ATOMIZACIÓN

Primero se corroborará el método de reacciones de atomización mediante en calculo del calor de formación para moléculas mas simples como lo son, el etano y el propano, posteriormente se seguirá con el cálculo de la entalpia de formación mediante el procedimiento de la reacción de atomización de una molécula a 298 Este puede ser dividido en dos pasos: el cálculo de la entalpia de formación a 0K en atomización. El segundo es calcular la corrección de la entalpia de formación de las especies a 298.15K [10]. Para mostrar el método, se plantea la reacción de atomización del tirreno, como se muestra a continuación:



Se puede calcular el calor de atomización a partir de la entalpia de cada una de las sustancias:

$$\Delta H_a^0 = 2\Delta H_0(C) + 2\Delta H_0(H) + \Delta H_0(S) - \Delta H_0(C_2H_2S) \quad (1)$$

En este trabajo se calculan las entalpias utilizando la rutina DFT- B3LYP, por lo que la ecuación se puede expresar como sigue:

$$\Delta H_a^0 = 2\Delta HDFT_0(C) + 2\Delta HDFT_0(H) + \Delta HDFT_0(S) - \Delta HDFT_0(C_2H_2S) \quad (2)$$

El calor de atomización también puede calcularse con los calores de formación de cada sustancia, este valor es experimental.

$$\Delta H_a^0 = 2\Delta H_{f,0}^{exp}(C) + 2\Delta H_{f,0}^{exp}(H) + \Delta H_{f,0}^{exp}(S) - \Delta H_{f,0}^{at}(C_2H_2S) \quad (3)$$

Igualando las ecuaciones 2 y 3, tenemos la entalpia de formación del tirreno a 0K:

$$\Delta H_{f,0}^{at}(C_2H_2S) = 2\Delta H_{f,0}^{exp}(C) + 2\Delta H_{f,0}^{exp}(H) + 2\Delta H_{f,0}^{exp}(S) - 2\Delta HDFT_0(C) - 2\Delta HDFT_0(H) - \Delta HDFT_0(S) + \Delta HDFT_0(C_2H_2S) \quad (4)$$

Para obtener la entalpia de formación del tirreno a 298K, se debe añadir el cambio de entalpia (experimental para los átomos y teórico para el compuesto) entre 298.15K y 0K. Para esto se debe tener en cuenta que el calor de formación de los elementos en su estado estándar es cero por definición.

$$\Delta H_{f,298}^{at}(C_2H_2S) \rightarrow \Delta H_{f,0}^{at}(C_2H_2S) + \Delta H_{298}(C_2H_2S) - \Delta H_{298,exp}(C) - \Delta H_{298,exp}(H) - \frac{1}{2}\Delta H_{298,exp}(S) \quad (5)$$

Reemplazando la ecuación (4) en la ecuación (5), se tiene:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{f,298}^{at}(C_2H_2S) & \rightarrow 2\Delta H_{f,0}^{exp}(C) + 2\Delta H_{f,0}^{exp}(H) + 2\Delta H_{f,0}^{exp}(S) - 2\Delta HDFT_0(C) \\
 & - 2\Delta HDFT_0(H) \\
 -\Delta HDFT_0(S) + \Delta HDFT_0(C_2H_2S) + \Delta H_{298}(C_2H_2S) - \Delta H_{298,exp}(C) - \Delta H_{298,exp}(H) \\
 & - \frac{1}{2}\Delta H_{298,exp}(S) \quad (6)
 \end{aligned}$$

Se puede generalizar esta última ecuación para una molécula (M) cualquiera:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{f,298}^{at}(M) \rightarrow \Sigma \Delta H_{f,0}^{exp}(X_i) - \Sigma V_i DFT_0(X_i) + DFT_0(M) + \Delta H_{298}(M) \\
 - \Sigma \Delta H_{298,exp}(elemento_i) \quad (7)
 \end{aligned}$$

Donde  $\Sigma \Delta H_{f,0}^{exp}(X_i)$ , es la sumatoria de la entalpia de formación experimental de cada átomo que forma la molécula.

$\Sigma V_i DFT_0(X_i)$ , es la sumatoria de la energía a 0K calculada con la rutina funcional DFT, de cada átomo que forma la molécula.

$DFT_0(M)$ , es la energía de la molécula a 0K obtenida con la rutina funcional DFT.

$\Delta H_{298}(M)$ , es la sumatoria de las contribuciones del movimiento traslacional, vibracional y rotacional de la molécula.

$\Sigma \Delta H_{298,exp}(elemento_i)$ , es el cambio de la entalpia experimental para los elementos atómicos.

En la figura 7 se muestra el proceso seguido para hallar los calores de formación para tres moléculas mediante el método de la reacción de atomización. Para esto primero se plantea la respectiva reacción de atomización para cada una de las moléculas, y se calculan los calores de formación siguiendo la fórmula.

**Figura 7. Formulación y proceso de la reacción de atomización**

<b>Molécula 1. Tirreno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S)</b>						
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S</b>	→	<b>C<sub>2</sub></b>	+	<b>H<sub>2</sub></b>	+	<b>S</b>
$\Delta H_{f,298}^{at}(C_2H_2S) = 2\Delta H_{f,0}^{exp}(C) + 2\Delta H_{f,0}^{exp}(H) + \Delta H_{f,0}^{exp}(S)$ $-2\Delta HDFT_0(C) - 2\Delta HDFT_0(H) - \Delta HDFT_0(S) + \Delta HDFT_0(C_2H_2S)$ $+ \Delta H_{298}(C_2H_2S)$ $-\Delta H_{298,exp}(C) - \Delta H_{298,exp}(H) - 0.5\Delta H_{f,0}^{exp}(S) = 683.0 \text{ [kJ/mol]}$						
<b>Molécula 2. Metatiireno (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>S)</b>						
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>S</b>	→	<b>C<sub>3</sub></b>	+	<b>H<sub>4</sub></b>	+	<b>S</b>
$\Delta H_{f,298}^{at}(C_3H_4S) = 3\Delta H_{f,0}^{exp}(C) + 4\Delta H_{f,0}^{exp}(H) + \Delta H_{f,0}^{exp}(S) - 3\Delta HDFT_0(C)$ $-4\Delta HDFT_0(H) - \Delta HDFT_0(S) + \Delta HDFT_0(C_3H_4S) + \Delta H_{298}(C_3H_4S)$ $-1.5\Delta H_{298,exp}(C) - 2\Delta H_{298,exp}(H) - 0.5\Delta H_{f,0}^{exp}(S) = 661.5 \text{ [kJ/mol]}$						
<b>Molécula 20. Difenil Disulfuro (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>)</b>						
<b>C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub></b>	→	<b>C<sub>12</sub></b>	+	<b>H<sub>10</sub></b>	+	<b>S<sub>2</sub></b>
$\Delta H_{f,298}^{at}(C_{12}H_{10}S_2) = 12\Delta H_{f,0}^{exp}(C) + 10\Delta H_{f,0}^{exp}(H) + 2\Delta H_{f,0}^{exp}(S)$ $-12\Delta HDFT_0(C) - 10\Delta HDFT_0(H) - 2\Delta HDFT_0(S) + \Delta HDFT_0(C_{12}H_{10}S_2)$ $+ \Delta H_{298}(C_{12}H_{10}S_2) - 6\Delta H_{298,exp}(C) - 5\Delta H_{298,exp}(H) - \Delta H_{f,0}^{exp}(S)$ $= -288.8 \text{ [kJ/mol]}$						

## 1.5. DETERMINACIÓN DE LOS GRUPOS DE CONTRIBUCIÓN DESCONOCIDOS MEDIANTE REGRESIÓN LINEAL MÚLTIPLE

Teniendo en cuenta los resultados del cálculo del calor de formación por el método funcional DFT al nivel de teoría B3LYP/6-311G++(d,p) de los compuestos planteados, y creadas las matrices que representan tanto los grupos de contribución conocidos como los desconocidos, se procede a calcular los valores de los grupos de contribución de Benson desconocidos mediante una regresión lineal múltiple [17], con el procedimiento que se describe a continuación:

$$\vec{\Delta H_f^0} = \vec{B} \vec{x}$$

Esta ecuación indica que la entalpia de los compuestos, que se representa como un vector, es el producto de  $B$ , que es una matriz en la cual se define la cantidad de veces que se encuentra un grupo de contribución para cada uno de los compuestos, por el vector  $x$  que indica las entalpias de cada uno de los grupos de contribución. Esta a su vez debe ser mostrada como la suma de este factor para los grupos de contribución conocidos y los desconocidos como sigue:

$$\vec{\Delta H_f^0} = \vec{C} \vec{x_c} + \vec{N} \vec{x_n}$$

Donde el término  $C$  indica que se trata de los grupos conocidos, y el término  $N$  de los grupos desconocidos. El término  $x_c$  se trata del vector de calores de formación para los grupos de contribución conocidos, mientras el término  $x_n$  del vector de calores de formación para los grupos de contribución desconocidos.

Para terminar, es necesario llegar a una expresión que nos permita realizar la regresión lineal múltiple:

$$\overrightarrow{\Delta H_f^0} - \overrightarrow{C} \overrightarrow{x_c} = \overrightarrow{N} \overrightarrow{x_n}$$

$$\overrightarrow{\Delta H_f^0} - \overrightarrow{C} \overrightarrow{x_c} = \overrightarrow{a} = \overrightarrow{N} \overrightarrow{x_n}$$

Los valores de energía de los grupos de contribución desconocidos son finalmente hallados mediante mínimos cuadrados [23], según:

$$\overrightarrow{x_n} = (\overrightarrow{N}' \overrightarrow{N})^{-1} \overrightarrow{N}' \overrightarrow{a} \quad (8)$$

Donde:

$\overrightarrow{x_n}$  Es el vector con los valores de los calores de formación de los grupos de contribucion desconocidos.

$\overrightarrow{N}'$  Es la la transpuesta de la matriz definida para los grupos desconocidos.

$\overrightarrow{a}$  Es un vector definido como en función de matriz y vectores conocidos como  $\overrightarrow{\Delta H_f^0} - \overrightarrow{C} \overrightarrow{x_c}$  que son vectores y matrices conocidos.

## 1.6 ANÁLISIS Y VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

Teniendo en cuenta los valores energeticos de los grupos de contribucion de Benson calculados mediante RLM, se calculo el calor de formacion para las 40 moleculas planteadas en la metodologia 1.1.

Para el análisis de resultados se calcula el nivel de error comparando para cada molécula estudiada los valores de formación obtenidos por el método de reacciones de atomización y los valores de formación calculados con el método de grupos de contribución de Benson; de acuerdo a la siguiente ecuación:

;

$$e = \left( \frac{V_{\text{Real}} - V_{\text{Aprox}}}{V_{\text{Real}}} \right) * 100$$

Donde el valor real ( $V_{\text{Real}}$ ) son los valores de formación calculados por el método de reacción de atomización y el valor aproximado ( $V_{\text{Aprox}}$ ) son valores de formación obtenidos por el método de grupos de contribución de Benson.

Finalmente, se organizó los niveles de error en 3 grupos; el grupo 1 describe niveles de error 0-15%, el grupo 2 comprende niveles de error superiores al 15% y el grupo 3 niveles de error fuera de rango.

## 2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 2.1 PLANTEAMIENTO DE LOS COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS CON ÁTOMOS DE AZUFRE Y SUS RESPECTIVOS GRUPOS DE CONTRIBUCIÓN

De acuerdo con la metodología 1.1, en la tabla 1 se presentan los 40 compuestos heterocíclicos con átomos de azufre divididos en 6 grupos, (estructuras moleculares anexo A) y su respectivo desglose en sus grupos de contribución de Benson.

**Tabla 1. Moléculas planteadas y sus grupos de contribución**

Molécula	Grupo	subgrupo	Composición	GRUPOS DE CONTRIBUCIÓN
1	1	1	C2H2S	1) 2(Cd/S/H) + S/Cd2 + RC1
2		1.1	C3H4S	1.1) S/Cd2 + Cd/S/H + Cd/C/S + C/Cd/H3 + RC1
3		1.2	C3H4S	1.2) 2(Cd/C/H) + C/Cd2/S/H + S/C/H + RC1
4		1.3	C3H3S	1.3) Cd/C/H + C/Cd2/H2 + Cd/C/S + S/Cd/H + RC1
5	2	2.0	C3H4S	2) Cd/C/H + C/Cd/S/H2 + Cd/S/H + S/Cd/C + RC2
6		2.1	C8H8S2	2.1) S/Cd/C + C/Cd/C2/S + Cd/S/H + Cd/C/H + 2(C/C2/H2) + C/Ct/C2/S + Ct/C + Ct/H + S/C/H + 2RC2
7		2.2	C5H6S2	2.2) S/C2 + 2(C/C/S/H2) + C/Ct/C2/S + Ct/C + Ct/H + S/C/H + RC2
8		2.3	C8H10S3	2.3) C/Ct/C/S2 + 2(S/C2) + C/C2/H2 + C/C3/S + C/C2/S/H + C/C/S/H2 + Ct/C + Ct/H + S/C/H + 2RC2
9		2.4	C4H6S	2.4) 2(Cd/C/H) + C/Cd/C/S/H + C/Cd/C/H2 + S/C/H + RC2
10		2.5	C5H8S	2.5) 2(Cd/C/H) + C/Cd/C/H2 + C/Cd/C2/H + C/C/S/H2 + S/C/H + RC2
11	3	3.0	C4H4S	3) 2(Cd/Cd/H) + 2(Cd/S/H) + S/Cd2 + RC3
12		3.1	C4H6S	3.1) 2(Cd/C/H) + 2(C/Cd/S/H2) + S/C2 + RC3
13		3.2	C4H6S	3.2) Cd/C/H + C/Cd/C/H2 + C/C/S/H2 + Cd/S/H + S/Cd/C + RC3
14		3.3	C5H8S	3.3) 2(Cd/C/H) + 2(C/Cd/C/H2) + C/C2/S/H + S/C/H + RC3
15		3.4	C5H8S	3.4) 2(C/Cd/C/H2) + C/C2/H2 + Cd/C/S + Cd/C/H + S/C/H + RC3
16		3.5	C5H6S	3.5) 2(Cd/Cd/H) + 2(Cd/C/H) + C/Cd2/S/H + S/C/H + RC3
17	4	3.6	C5H6S	3.6) 2(Cd/Cd/H) + Cd/C/H + C/Cd2/H2 + Cd/C/S + S/C/H + RC3
18		4	C5H6S	4) 2(Cd/Cd/H) + Cd/S/H + Cd/C/H + C/Cd/S/H2 + S/Cd/C + RC4
19		4.1	C4H6S2	4.1) Cd/C/H + Cd/S/H + C/Cd/S/H2 + C/S2/H2 + S/Cd/C + S/C2 + RC4
20		4.2	C12H10S2	4.2) 10(Cb/H) + 2(S/Cb/S) + Cb/S + 2RC4
21		4.3	C9H8S	4.3) 2(Cb/H) + 2(Cb/Cbf/H) + Cbf/Cb/Cd/Cbf + Cbf/Cb/C/Cbf + Cd/C/H + Cd/Cbf/H + C/Cbf/Cd/S + S/C/H + RC4 + RC3
22		4.4	C9H8S	4.4) 2(Cb/H) + 2(Cb/Cbf/H) + Cbf/Cb/Cd/Cbf + Cbf/Cb/C/Cbf + Cd/C/H + C/Cbf/Cd/H2 + Cd/Cbf/S + S/C/H + RC4 + RC3
23		4.5	C9H8S	4.5) 2(Cb/H) + Cb/Cbf/S + Cb/Cbf/H + Cbf/Cb/Cd/Cbf + Cbf/Cb/C/Cbf + Cd/C/H + C/Cbf/Cd/H2 + Cd/Cbf/H + S/C/H + RC3 + RC4
24		4.6	C13H10S	4.6) 4(Cb/H) + 2(Cbf/Cbf2/Cb) + 2(Cbf/Cb/C/Cbf) + 4(Cb/Cbf/H) + C/Cbf2/S/H + S/C/H + 2RC4 + RC3
25		4.7	C13H10S	4.7) 4(Cb/H) + 2(Cbf/Cbf2/Cb) + 2(Cbf/Cb/C/Cbf) + 3(Cb/Cbf/H) + Cb/Cbf/S + C/Cbf2/H2 + S/C/H + 2RC4 + RC3
26		4.8	C5H6S	4.8) C/Cd2/H2 + 2(Cd/C/H) + 2(Cd/S/H) + S/Cd2 + RC4
27	5	5	C6H6S	5) 4(Cd/Cd/H) + 2(Cd/S/H) + S/Cd2 + RC5
28		5.1	C5H6S3	5.1) 2(Ct/S) + S/Ct/S + S/C/S + C/C2/S/H + C/C/H3 + C/C/S/H2 + S/Ct/C + RC5
29		5.2	C10H16S3	5.2) 2(Cd/C/H) + C/Cd/C/H2 + C/C4 + 2(C/C2/H2) + 3(C/C/S/H2) + 2(S/C/S) + S/C2 + C/Cd/S/H2 + RC5
30		5.3	C11H14S	5.3) Cd/C/H + Cd/Ct/H + C/Ct/C/H2 + C/Cd/C/H2 + Ct/C + Ct/Cd + C/C2/H2 + 2(C/C3/H) + 2(C/C/S/H2) + S/C2 + RC5 + RC2
31		5.4	C6H12S	5.4) 4(C/C2/H2) + 2(C/C/S/H2) + S/C2 + RC5
32		5.5	C4H8S3	5.5) 4(C/C/S/H2) + S/C2 + 2(S/C/S) + RC5
33		5.6	C7H8S	5.6) 4(Cd/Cd/H) + 2(Cd/C/H) + C/Cd2/S/H + S/C/H + RC5
34		5.7	C7H8S	5.7) 3(Cd/Cd/H) + Cd/Cd/S + S/Cd/H + 2(Cd/C/H) + C/Cd2/H2 + RC5
35	6	6	C7H8S	6) Cd/C/H + 4(Cd/Cd/H) + Cd/S/H + C/Cd/S/H2 + S/Cd/C + RC6
36		6.1	C8H10S2	6.1) Cd/S/H + 3(Cd/Cd/H) + Cd/C/H + C/Cd/S2/H + Cd/Cd/C + C/Cd/H3 + S/Cd/C + S/C/H + RC6
37		6.2	C6H6S4	6.2) C/Ct/C/H2 + C/C2/H2 + C/C/S/H2 + S/C2 + C/S4 + 2(S/C/S) + S/Ct/C + Ct/S + Ct/C + RC6 + RC1
38		6.3	C6H8S2	6.3) 2(C/C/S/H2) + 2(S/Cd/C) + 2(Cd/S/H) + 2(Cd/Cd/H) + RC6
39		6.4	C6H8S2	6.4) 2(Cd/S/H) + 2(Cd/C/H) + 2(C/Cd/S/H2) + 2(S/Cd/C) + RC6
40		6.5	C6H8S4	6.5) Cd/S/H + 2(Cd/C/H) + C/Cd/S/H2 + C/Cd/S2/H + Cd/S2 + 2(S/Cd/C) + S/C/H + S/Cd/H + RC6

## 2.2 IDENTIFICACIÓN DE LOS GRUPOS DE CONTRIBUCIÓN DE BENSON CONOCIDOS Y DESCONOCIDOS

Para cada molécula planteada se especificaron sus respectivos grupos de Contribución obteniendo una matriz de 61 grupos de contribución (anexo B) de los cuales 29 se definieron como desconocidos [2][3] (anexo C) y 32 grupos de contribución como conocidos (anexo D).

**Tabla 2. Matriz grupos de contribución desconocidos**

N	compuesto/grupos funcionales	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
		RC1 C/Cd/S/H2	C/Cd2/S/H	Cd/S/H	S/Cd/C	RC2	RC3	RC4	Cbf/Cb/Cd/C BT	Cd/Cd/H	Cbf/Cb/C/Cbf	C/Cbf/Cd/H2	Cd/Cbf/S	Cb/Cbf/S	c/cb2/S/H	C/Cd2/H2	RC5	RC6	Cbf/Cbf2/Cb	Cb/Cb/H	C/C	C/Cd/C2/S	Cd/Cd/C	C/Cd/S/H	C/Cd/S2/H	C/Cv/C2/S	C/Cv/C/S2	S/Cv/S	C/Cbf/Cd/S		
1	GRUPO 1	1	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
2		1.1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
3		1.2	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
4		1.3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
5	GRUPO 2	2	0	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
6		2.1	0	0	0	1	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	
7		2.2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	
8		2.3	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	
9		2.4	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	
10		2.5	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
11	GRUPO 3	3	0	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
12		3.1	0	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
13		3.2	0	0	0	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
14		3.3	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
15		3.4	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
16		3.5	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
17		3.6	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
18	GRUPO 4	4	0	1	0	1	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
19		4.3	0	1	0	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
20		4.4	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
21		4.5	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	1	
22		4.6	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	
23		4.7	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	0	1	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
24		4.8	0	0	0	0	0	1	2	0	0	2	0	0	0	1	0	0	0	2	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
25		4.9	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	0	0	1	0	1	0	1	0	0	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0
26		4.10	0	0	0	2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
27	GRUPO 5	5	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
28		5.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	
29		5.2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
30		5.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	
31		5.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
32		5.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
33		5.6	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
34		5.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
35	GRUPO 6	6	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
36		6.2	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	
37		6.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	
38		6.4	0	0	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
39		6.5	0	2	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
40		6.6	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	

**Tabla 3. Matriz grupos de contribución conocidos**

N	compuesto/grupos funcionales	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	
		Cd/C/H	S/Cd/H	S/Cd2	(Cb/H)	Cd/C/S	C/C2/H2	C/C/S/H2	S/C2	C/Cd/C/H2	S/C/S	C/Ca2/H2	C/S2/H2	S/Cb/S	Cb/S	C/C3/S	C/S	C/C2/S/H	S/C/H	C/C3/H	C/C/H3	C/C4	C/C/C/H2	C/S4	C/Cd/H3	Cd/S2	C/H	C/Cd/C2/H	Cd/Cd/H	Cd/Cd/S	S/C/C	C/Cd	Cd/C/H	
1	GRUPO 1.1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
2		1.1	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
3		1.2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
4		1.3	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
5	GRUPO 2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
6		2.1	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	
7		2.2	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	
8		2.3	0	0	0	0	0	1	1	2	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	
9		2.4	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
10		2.5	2	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	
11	GRUPO 3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	
12		3.1	2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
13		3.2	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14		3.3	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15		3.4	1	0	0	0	1	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16		3.5	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	
17		3.6	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	GRUPO 4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	
19		4.1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20		4.2	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21		4.3	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22		4.4	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
23		4.5	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24		4.6	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25		4.7	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26		4.8	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
27	GRUPO 5	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	
28		5.1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	2	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
29		5.2	2	0	0	0	2	3	1	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30		5.3	1	0	0	0	1	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
31		5.4	0	0	0	0	0	4	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
32		5.5	0	0	0	0	0	4	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
33		5.6	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0
34		5.7	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	1	0	0	0	0
35	GRUPO 6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0
36		6.1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	3	0	0	0	0	0
37		6.2	0	0	0	0	0	1	1	1	0	2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
38		6.3	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0
39		6.4	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
40		6.5	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0

### 2.3 CÁLCULOS MOLECULARES DE CALORES DE FORMACIÓN

Siguiendo la metodología 1.3 descrita para los cálculos moleculares de energía mediante el software Gaussian03W se determinó la energía para cada compuesto descritas en la tabla 4 Estas energías describen la interacción atómica para cada compuesto, por ello, son necesarias para el posterior cálculo del calor de formación por el método de atomización (Anexo C).

**Tabla 4. Calor de formación para cada molécula simulada [21]**

Molécula	Grupo	subgrupo	Composició n	Hf (sim) [KJ/mol]
1	1	1	C2H2S	-1247932,622
2		1.1	C3H4S	-1351094,681
3		1.2	C3H4S	-1351289,495
4		1.3	C3H3S	-1351116,339
5	2	2,0	C3H4S	-1351748,508
6		2,1	C8H8S2	-2903493,147
7		2,2	C5H6S2	-2600362,711
8		2,3	C8H10S3	-3952213,882
9		2,4	C4H6S	-1454894,452
10		2,5	C5H8S	-1558054,922
11	3	3,0	C4H4S	-1450713,784
12		3,1	C4H6S	-1454114,428
13		3,2	C4H6S	-1454208,440
14		3,3	C5H8S	-1557560,943
15		3,4	C5H8S	-1557594,688
16		3,5	C5H6S	-1554026,569
17		3,6	C5H6S	-1554107,858
18	4	4	C5H6S	-1555013,138
19		4,1	C4H6S2	-2500495,281
20		4,2	C12H10S2	-3307215,746
21		4,3	C9H8S	-1958394,503
22		4,4	C9H8S	-1958394,881
23		4,5	C9H8S	-1958427,297
24		4,6	C13H10S	-2361784,569
25		4,7	C13H10S	-2361379,158
26		4,8	C5H6S	-1555004,566
27	5	5	C6H6S	-1653428,244
28		5,1	C5H6S3	-3643172,969
29		5,2	C10H16S3	-4157946,795
30		5,3	C11H14S	-2165704,460
31		5,4	C6H12S	-1664135,710
32		5,5	C4H8S3	-3547788,659
33		5,6	C7H8S	-1756941,797
34		5,7	C7H8S	-1757129,305
35	6	6	C7H8S	-1758014,056
36		6,1	C8H10S2	-2906684,716
37		6,2	C6H6S4	-4791358,315
38		6,3	C6H8S2	-2703448,556
39		6,4	C6H8S2	-2703601,598
40		6,5	C6H8S4	-4794612,861

## 2.4 CÁLCULO DE CALOR DE FORMACIÓN POR EL MÉTODO DE REACCIONES DE ATOMIZACIÓN

En la siguiente tabla 5 se corrobora la exactitud de los datos a obtener, aplicando el método de reacciones de atomización a moléculas más simples, como son el etano y el propano, dando errores menores al 5%.

**Tabla 5. Método de reacciones de atomización para el etano y propano**

#		C	H	S	$\Delta H_f$ [kJ/mol] (Calc)	$\Delta H_f$ [kJ/mol] (Exper)	% Error
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2	6	0	-80,5	-84,4	5%
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3	8	0	-108,6	-104,7	4%

En la tabla 6 se presentan los calores de formación para cada una de las moléculas hallados mediante el método de la reacción de atomización (explicado anteriormente en la metodología), el procedimiento completo para todas las moléculas se puede observar en el anexo E; además, comparados con los datos experimentales consultados en el NIST [16]. Como recomendación se puede señalar el corroborar la precisión de este método aplicándolo exhaustivamente en un mayor número de moléculas.

**Tabla 6. Calor de formación por el método de reacciones de atomización**

Molécula	Grupo	subgrupo	Composició	Hf[KJ/mol]
1	1	1	C2H2S	683
2		1.1	C3H4S	661,5
3		1.2	C3H4S	466,7
4		1.3	C3H3S	-903
5	2	2,0	C3H4S	7,7
6		2,1	C8H8S2	128,8
7		2,2	C5H6S2	9,1
8		2,3	C8H10S3	-85,9
9		2,4	C4H6S	2,3
10		2,5	C5H8S	-17,6
11	3	3,0	C4H4S	1097,2
12		3,1	C4H6S	782,3
13		3,2	C4H6S	688,3
14		3,3	C5H8S	476,4
15		3,4	C5H8S	442,6
16		3,5	C5H6S	925
17		3,6	C5H6S	843,7
18	4	4	C5H6S	-61,6
19		4,1	C4H6S2	-178,3
20		4,2	C12H10S2	-288,8
21		4,3	C9H8S	-137,9
22		4,4	C9H8S	-138,3
23		4,5	C9H8S	-170,7
24		4,6	C13H10S	-223
25		4,7	C13H10S	182,4
26		4,8	C5H6S	-53
27	5	5	C6H6S	1578,1
28		5,1	C5H6S3	2619,1
29		5,2	C10H16S3	3548,1
30		5,3	C11H14S	1919
31		5,4	C6H12S	127,9
32		5,5	C4H8S3	1034,3
33		5,6	C7H8S	1205,1
34		5,7	C7H8S	1017,6
35	6	6	C7H8S	132,9
36		6,1	C8H10S2	23
37		6,2	C6H6S4	-91,2
38		6,3	C6H8S2	63,8
39		6,4	C6H8S2	-89,2
40		6,5	C6H8S4	-260

## 2.5 CÁLCULO DE GRUPOS DE CONTRIBUCIÓN POR REGRESIÓN LINEAL MÚLTIPLE

En la tabla 7, se observan los 29 valores de los grupos de contribución de Benson desconocidos calculados por medio de regresión lineal múltiple (resultados matriciales expuestos en el anexo F),

**Tabla 7. Valores de los grupos de contribución de Benson obtenidos por RLM.**

número	grupo de contribución	[kJ/Kmol]
1	RC1	31,5750147
2	C/Cd/S/H2	146,526073
3	C/Cd2/S/H	94,1045998
4	Cd/S/H	186,145114
5	S/Cd/C	-263,264835
6	RC2	-199,580147
7	RC3	969,575555
8	RC4	29,4728244
9	Cbf/Cb/Cd/Cbf	2,952E+17
10	Cd/CbF/H	-2,952E+17
11	Cbf/Cb/C/Cbf	606,284224
12	C/Cbf/Cd/H2	2743,49081
13	Cd/Cbf/S	-2,952E+17
14	Cb/Cbf/S	-113,960132
15	c/cbf2/S/H	567,061468
16	C/Cbf2/H2	88,104875
17	RC5	1314,47563
18	RC6	-237,129633
19	Cbf/Cbf2/Cb	531,652815
20	Cb/Cbf/H	-492,905144
21	Ct/C	313,022001
22	C/Cd/C2/S	350,964579
23	Cd/Cd/C	843,742791
24	C/Cd/C/S/H	96,7882114
25	C/Cd/S2/H	-420,836789
26	C/Ct/C2/S	-28,1537898
27	C/Ct/C/S2	47,9044216
28	S/Ct/S	1207,66437
29	C/Cbf/Cd/S	2605,44568

Entre los grupos de contribución de Benson hallados destacan los nombrados como RC, que fueron incluidos como grupos adicionales para la corrección de la energía de interacción entre los átomos de los anillos de los compuestos cíclicos estudiados; así RC1 se refiere a los compuestos con anillo conformado por 3 átomos, el término RC2 a los compuestos con 4 átomos en su anillo, y así respectivamente hasta RC6, que corresponde a compuestos con 8 átomos en su anillo.

## **2.6 ANÁLISIS DE DATOS**

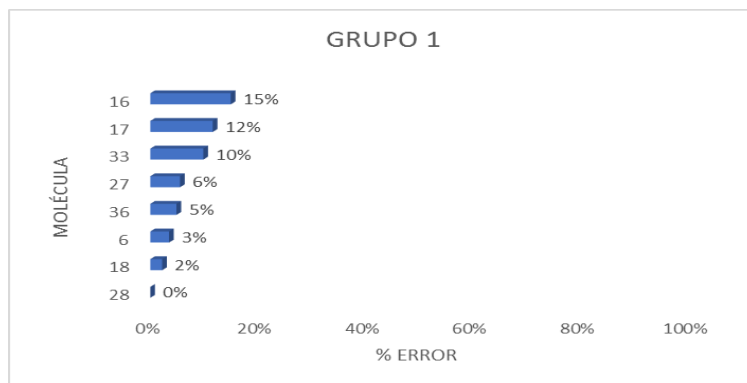
En la tabla 8 se muestran los calores de formación obtenidos por el método de grupos de contribución de Benson.

**Tabla 8. Calores de formación obtenidos por el método de Grupos de contribución de Benson**

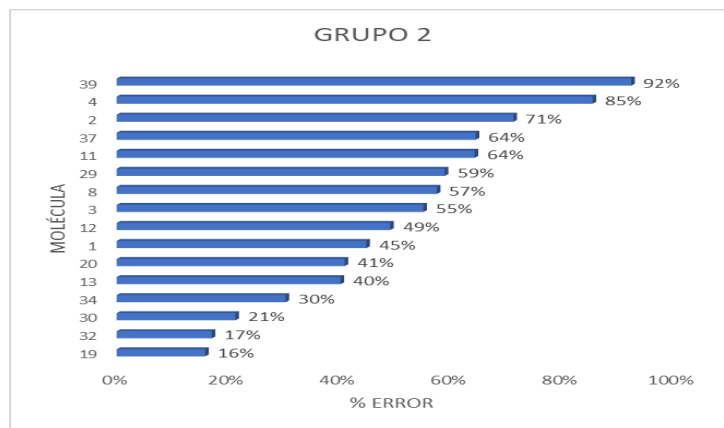
Molécula	Grupo	subgrupo	Composicióñ	Hf(gc)
1	1	1	C2H2S	376,865242
2		1.1	C3H4S	190,260129
3		1.2	C3H4S	209,699614
4		1.3	C3H3S	131,375015
5	2	2,0	C3H4S	178,85104
6		2,1	C8H8S2	133,292776
7		2,2	C5H6S2	41,2880649
8		2,3	C8H10S3	-36,5238703
9		2,4	C4H6S	26,9880649
10		2,5	C5H8S	-82,6001466
11	3	3,0	C4H4S	-392,116846
12		3,1	C4H6S	1166,43555
13		3,2	C4H6S	964,965834
14		3,3	C5H8S	1205,81555
15		3,4	C5H8S	1118,73555
16		3,5	C5H6S	1063,30015
17		3,6	C5H6S	941,515555
18	4	4	C5H6S	60,2391758
19		4,1	C4H6S2	206,649176
20		4,2	C12H10S2	407,005649
21		4,3	C9H8S	-1075,00594
22		4,4	C9H8S	-800,451621
23		4,5	C9H8S	-544,451621
24		4,6	C13H10S	2035,69618
25		4,7	C13H10S	1935,68459
26		4,8	C5H6S	442,623052
27	5	5	C6H6S	1490,96586
28		5,1	C5H6S3	2619,1
29		5,2	C10H16S3	1457,8617
30		5,3	C11H14S	1509,80749
31		5,4	C6H12S	1200,83563
32		5,5	C4H8S3	1210,81563
33		5,6	C7H8S	1323,80023
34		5,7	C7H8S	1326,24563
35	6	6	C7H8S	-290,763282
36		6,1	C8H10S2	-21,8833534
37		6,2	C6H6S4	149,987382
38		6,3	C6H8S2	-513,789076
39		6,4	C6H8S2	-6,79693086
40		6,5	C6H8S4	-729,754907

En los gráficos 1, 2 y 3 se pueden apreciar los niveles de error en los que se agruparon las moléculas. El cálculo de los errores y los datos tenidos en cuenta para los gráficos se muestra en el anexo G

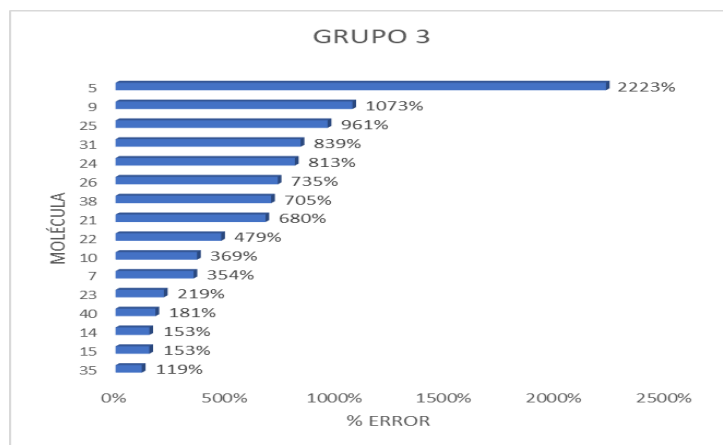
**Gráfica 1. Porcentaje de error moléculas grupo 1**



**Gráfica 2. Porcentaje de error moléculas grupo 2**



**Gráfica 3. Porcentaje de error moléculas grupo 3**



Un análisis más detallado de los procedimientos manejados durante los cálculos para la obtención los valores energéticos de los grupos de contribución desconocidos y su validación mediante los cálculos de los calores de formación de las moléculas, permitió la observación de las posibles causas de los errores conseguidos.

Como primera razón se encontró la interacción entre átomos no enlazados, los cuales no fueron considerados de forma explícita en las matrices del proceso de regresión lineal. Las diferentes conformaciones espaciales que adoptan los átomos como consecuencia de la rotación entorno a enlaces sencillos, conducen a interacciones entre átomos distantes. Además, es preciso tener en cuenta la presencia de puentes de hidrogeno, debido a que sus apreciables valores energéticos pueden tergiversar los cálculos para los grupos de contribución estudiados [16].

Entre estas se consideró también el impedimento estérico o efecto de la orientación, que consiste en un impedimento causado por la influencia de un grupo funcional o por el volumen de electrones que puede causar repulsión. [20][21]

Otra de las causas es la energía acumulada en los anillos, puesto que entre menos átomos se encuentran en este, existe una mayor tensión mecánica que aumenta su energía interna, razón por la cual se incluyó el término RC dentro de los grupos de contribución para cada molécula, como un valor de corrección para estas energías.

Por último, hay que tener en cuenta la incertidumbre de los valores energéticos del átomo de carbono calculados mediante simulación molecular DFT con base B3LYP/6-311G (d, p), por lo que es recomendable hacer una revisión para este tipo de cálculos.

### 3. CONCLUSIONES

La metodología presentada en este trabajo haciendo uso de conceptos como el de reacciones de atomización para la obtención de calores de formación, y la estimación de valores energéticos mediante simulación molecular al nivel de teoría B3LYP/6-311G++(d,p), proporciona una alternativa para el cálculo de valores energéticos de grupos de contribución de Benson, útiles en aplicaciones semicuantitativas. Se aporta una base datos para futuras investigaciones de grupos de contribución de Benson de sustancias desconocidas.

Se destacan los valores obtenidos en el grupo 1 ya que poseen un rango de error aceptable de 0-15%. Los errores obtenidos para los grupos 2 y 3 poseen una incertidumbre considerable, debido a posibles causas como la carencia de términos que incluyan explícitamente las interacciones entre átomos no enlazados, y a las características propias del tipo de moléculas estudiadas, que en este caso son compuestos heterocíclicos, cuyos anillos pueden presentar tensión mecánica y algunos cuyos tamaños pueden generar impedimento estérico.

#### 4. RECOMENDACIONES

Se recomienda aplicar el método de atomización (obtención de calores de formación) con un mayor conjunto de moléculas simples, para tener mayor certeza de que el método (DFT) se ajuste, y para que el nivel de teoría escogido sea el correcto en la simulación (nivel de teoría B3LYP/6-31G(d) en (opt+ frec), y calor de formación (nivel de teoría B3LYP/6-311G++(d,p)) software Gaussian). También es recomendable hacer una revisión del nivel de teoría que se adecue mejor para la simulación molecular para el átomo de carbono, por tanto, disminuir la incertidumbre en los cálculos hechos por el método de reacción de atomización.

En la aplicación de futuros estudios de este tipo, es recomendable incluir los términos relacionados con interacciones entre átomos no enlazados para disminuir la incertidumbre en la estimación de los valores energéticos para los grupos de contribución de Benson.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Cramer, C. J. (2004). *Essentials of computational Chemistry Theories and Models*, second Edition.
- [2] Benson, S. W. (1998). *Thermochemical kinetics, Methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters*.
- [3] Poling, B. E, Prausnitz. J M. Jhon Paul, O. C. & Reid, R. C. (2001). *The properties of gases and liquids* (vol. 5). New York. McGraw-Hill.
- [4] Shokri, S., Ganji, H., Marvast, M. A. & Bazmi, M. (2008). Study of the effective factors in gasoline sweetening process. Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran,, Received June 2, , accepted September 5, 2008.
- [5] La Iglesia, A. (1995). Estimación de propiedades termodinámicas de silicatos. construcción de diagramas de actividad de zeolitas, *Estudios Geol.*, 51: 185-194.
- [6] Science translational Medicine [citado 11 de agosto 2016] disponible en:[http://blogs.sciencemag.org/pipeline/archives/2009/06/11/things\\_i\\_wont\\_work\\_with\\_thioacetone](http://blogs.sciencemag.org/pipeline/archives/2009/06/11/things_i_wont_work_with_thioacetone)
- [7] Romero, A., Santos, A. & Lorenzo, D., *Estimación de propiedades termofísicas mediante métodos de contribución de grupos de 40 compuestos que intervienen en el proceso de producción de la ciclohexanona*. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Complutense de Madrid, España.

- [8] Chen, X., Nie, C., Jiang, S., Zhang, C., Yang, T. & Yang, X. *QSPR/QSAR Study of Mercaptans by Quantum Topological Method*. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan province 421001, P. R. China.
- [9] Unidad III Termodinámica, [citado 11 de agosto 2016] disponible en: <http://materias.fi.uba.ar/6730/Tomo1Unidad3.pdf>
- [10] Avendaño Gallo, A. M., Rodríguez Díaz, M. A. *Planteamiento de una guía metodológica, usando simulación molecular, para determinar propiedades termoquímicas de sustancias altamente reactivas utilizadas en la industria química*, Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías Fisicoquímicas.
- [11] Valles-Sánchez, A., Rosales-Marines, L., Serrato-Villegas, L. E. y Farías-Cepeda, L. (2014). Métodos y Usos de la Química Computacional Computational Chemistry Methods and its Applications. *Maestría en Ciencia y Tecnología Química. Facultad de Ciencias Químicas*. Universidad Autónoma de Coahuila. Blvd. Venustiano Carranza, 25280. Saltillo, Coahuila, México.
- [12] Conceptos básicos de la química computacional, [citado 11 de agosto 2016] disponible en: <http://www.fis.unam.mx/~ramon/CursoDF/Material%20Didactico/Varios/Principios%20Quimica%20Computacional%203%20Edicion.pdf>
- [13] Unirioja, [citado 11 de agosto 2016] disponible en <http://www.unirioja.es/cu/enriquez/docencia/Quimica/IntroGaussian03.pdf>
- [14] Fiolhais, C., Noguera, F., Marques, M. (2003). *A Primer In Density Funcional Theory*. Lecture Notes in Physics. Ed. Springer.

- [15] SHOLL, D. S. & STECKEL, J. A. (2009). DENSITY FUNCTIONAL THEORY. A Practical Introduction. Georgia Institute of Technology, National Energy Technology Laboratory. Ed Wiley.
- [16] NIST chemistry webbook [electronic resource]. Washington, D.C.: National Institute of Standards and Technology.
- [17] Rojo Abuín, J.M. Regresión Lineal múltiple. Instituto de Economía y Geografía. Madrid, España.
- [18] Morales, G., & Martínez, R. (2009). Thermochemical Properties and Contribution Groups for Ketene Dimers and Related Structures from Theoretical Calculations. The Journal of Physical Chemistry A, 113(30), 8683-8703. Págs 8684-8685.
- [19] Díaz Rodríguez, L. M., Rincón Fonseca, D. R. Estimación de Grupos de Contribución para el Calor de Formación en Compuestos Azufrados, Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías Físicoquímicas.
- [20] Efecto Estérico [citado 11 de Agosto 2016] disponible en <http://apuntescientificos.org/metodos-reacc-ibq2.html>
- [21] Dr. Arroyo, M. Inmovilización de enzimas. Fundamentos, métodos y aplicaciones. Departamento de Bioquímica y Biología Molecular, Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Complutense de Madrid. Disponible en [http://www.fbioyf.unr.edu.ar/evirtual/pluginfile.php/109920/mod\\_resource/content/0/Inmovilizacion%201.pdf](http://www.fbioyf.unr.edu.ar/evirtual/pluginfile.php/109920/mod_resource/content/0/Inmovilizacion%201.pdf)
- [22] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Vreven, Jr. T., Kudin, K. N., Burant, J.

C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., and Pople, J. A.. (2004). Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT,

[23] Beers, K. J. (2006). Numerical Methods for Chemical Engineering: Applications in MATLAB. New York, NY: Cambridge University Press.

[24] Levine, I. N. (2001). Química Cuántica, 5ta edición. New York, Brooklyn. University of New York.

[25] Quora. ¿Qué es B3LYP y por qué es la función más popular en DFT? [citado 11 de agosto 2016] disponible en: <https://www.quora.com/What-is-B3LYP-and-why-is-it-the-most-popular-functional-in-DFT>

## BIBLIOGRAFÍA

Arellanos Cárdenas, Sofía. APUNTES CIENTIFICOS, Efecto Estérico [en línea] [citado 11 de Agosto 2016] disponible en <http://apuntescientificos.org/metodos-reacc-ibq2.html>

ARROYO SAMCHES, Miguel. Inmovilización de enzimas. Fundamentos, métodos y aplicaciones. [en línea] [citado 11 de agosto 2016]  
[http://www.fbioyf.unr.edu.ar/evirtual/pluginfile.php/109920/mod\\_resource/content/0/Inmovilizacion%201.pdf](http://www.fbioyf.unr.edu.ar/evirtual/pluginfile.php/109920/mod_resource/content/0/Inmovilizacion%201.pdf)

AVENDAÑO GALLO, Aida Marelyn, RODRÍGUEZ DÍAZ, Marco Antonio. Planteamiento de una guía metodológica, usando simulación molecular, para determinar propiedades termoquímicas de sustancias altamente reactivas utilizadas en la industria química, Bucaramanga, 2007, trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías Físicoquímicas.

BEERS, Kenneth J. Numerical Methods for Chemical Engineering: Applications in MATLAB. 2da edición. New York, NY: 2006, p182-183.

BENSON, Sidney William. Thermochemical kinetics, Methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters. 2da edición: 1998, New York : Wiley, p1976.

CHEN, Xuan., NIE, Chang-m., JIANG, Si-tong., ZHANG, Cheng-lin., YANG, Ting. & YANG, Xiao-zhi. QSPR/QSAR Study of Mercaptans by Quantum Topological Method. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan province 421001, P. R. China.

CRAMER, Christopher J. Essentials of computational Chemistry Theories and Models, 2da Edicion. Minnesota: Willey, 2004.

DÍAZ RODRÍGUEZ, Laura Milena, RINCÓN FONSECA, Daniel Rodolfo. Estimación de Grupos de Contribución para el Calor de Formación en Compuestos Azufrados, Bucaramanga, 2016, Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías Físicoquímicas.

FIOLHAIS, Carlos, NOGUERA, Fernando, MARQUES, Miguel. Primer In Density Funcional Theory. Lecture Notes in Physics. 3ra Edición, Coimbra: Springer, 2003.

FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R., MONTGOMERY, J. A., VREVEN, JR. T., KUDIN, K. N., BURANT, J. C., MILLAM, J. M., IYENGAR, S. S., TOMASI, J., BARONE, V., MENNUCCI, B., COSSI, M., SCALMANI, G., REGA, N., PETERSSON, G. A., NAKATSUJI, H., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJIMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., KLENE, M., LI, X., KNOX, J. E., HRATCHIAN, H. P., CROSS, J. B., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERTS, R., STRATMANN, R. E., YAZYEV, O., AUSTIN, A. J., CAMMI, R., POMELLI, C., OCHTERSKI, J. W., AYALA, P. Y., MOROKUMA, K., VOTH, G. A., SALVADOR, P., DANNENBERG, J. J., ZAKRZEWSKI, V. G., DAPPRICH, S., DANIELS, A. D., STRAIN, M. C., FARKAS, O., MALICK, D. K., RABUCK, A. D., RAGHAVACHARI, K., FORESMAN, J. B., ORTIZ, J. V., CUI, Q., BABOUL, A. G., CLIFFORD, S., CIOSLOWSKI, J., STEFANOV, B. B., LIU, G., LIASHENKO, A., PISKORZ, P., KOMAROMI, I., MARTIN, R. L., FOX, D. J., KEITH, T., AL-LAHAM, M. A., PENG, C. Y., NANAYAKKARA, A., CHALLACOMBE, M., GILL, P. M. W., JOHNSON, B., CHEN, W., WONG, M. W., GONZALEZ, C., AND POPLE, J. A.. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004

LA IGLESIA, Ángel. Estimación de propiedades termodinámicas de silicatos. Construcción de diagramas de actividad de zeolitas, Estudios Geol. 1995, 51: 185-194.

LEVINE, Ira. Nautor. Química Cuántica, 5ta edición. New York, Brooklyn. University of New York. 2001

MCNAMARA, Louis . QUORA. ¿Qué es B3LYP y por qué es la función más popular en DFT? [en línea] [citado 11 de agosto 2016] disponible en: <https://www.quora.com/What-is-B3LYP-and-why-is-it-the-most-popular-functional-in-DFT>

MORALES, G., & MARTÍNEZ, R. (). Thermochemical Properties and Contribution Groups for Ketene Dimers and Related Structures from Theoretical Calculations. The Journal of Physical Chemistry A, 2009 113(30), 8683-8703. Págs 8684-8685.

NIST chemistry webbok [electronic resource]. Washington, D.C.: National Institute of Standards and Technology.

POLING, Bruce E. PRAUSNITZ, John M. O'CONNELL, John Paul, & REID, R. C. The properties of gases and liquids. 5ta edición, New York: McGraw-Hill. 2001

ROJO ABUÍN, José Manuel. Regresión Lineal múltiple. Madrid, 2007, Instituto de Economía y Geografía. España.

ROMERO, Arturo. SANTOS, Aurora & LORENZO, David. Estimación de propiedades termofísicas mediante métodos de contribución de grupos de 40 compuestos que intervienen en el proceso de producción de la ciclohexanona. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Complutense de Madrid, España.

SCIENCEMAG Science translational Medicine [en línea] [citado 11 de agosto 2016] disponible en: [http://blogs.sciencemag.org/pipeline/archives/2009/06/11/things\\_i\\_wont\\_work\\_with\\_thioacetone](http://blogs.sciencemag.org/pipeline/archives/2009/06/11/things_i_wont_work_with_thioacetone)

SHOKRI, Saied, GANJI, Hamid, MARVAST, Mahdi Ahmadi. & BAZMI, Mansour Study of the effective factors in gasoline sweetening process. Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran, Received June 2, accepted September 5, 2008.

SHOLL, David & STECKEL, Janice, Density Functional Theory. A Practical Introduction. 2da edicion. Atlanta, (Georgia Institute of Technology, National Energy Technology Laboratory): Wiley. 2009

UNIRIOJA, Química Introducción A gaussian03W, [en línea] [citado 11 de agosto 2016] disponible en <http://www.unirioja.es/cu/enriquez/docencia/Quimica/IntroGaussian03.pdf>

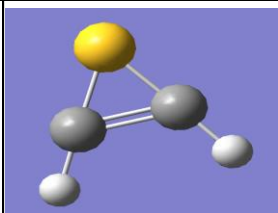
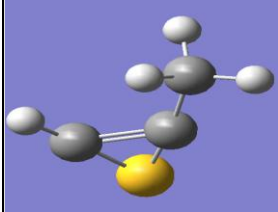
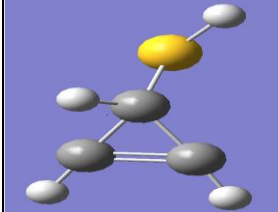
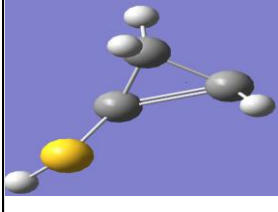
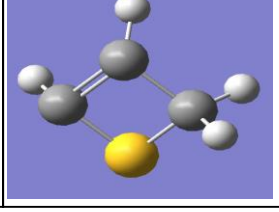
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES, Facultad de Ingeniería, MATERIAS, Unidad III Termodinámica [en línea] [citado 11 de agosto 2016] disponible en: <http://.fi.uba.ar/6730/Tomo1Unidad3.pdf>

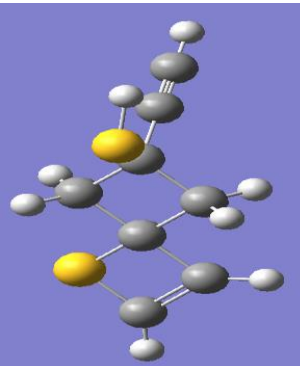
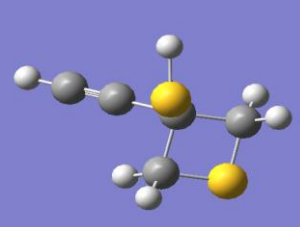
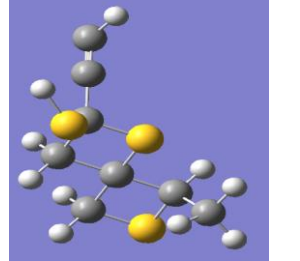
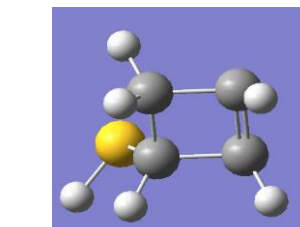
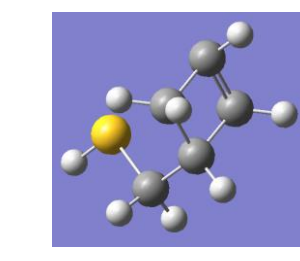
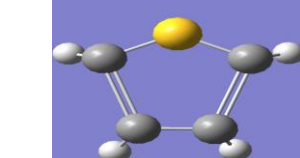
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, Instituto de Ciencias Físicas, Conceptos básicos de la química computacional, [en línea] [citado 11 de agosto 2016] disponible en: <http://www.fis.unam.mx/~ramon/CursoDF/Material%20Didactico/Varios/Principios%20Quimica%20Computacional%203%20Edicion.pdf>

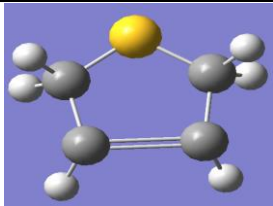
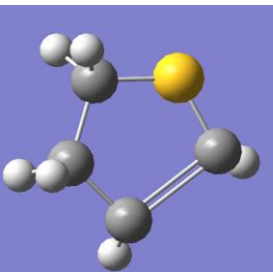
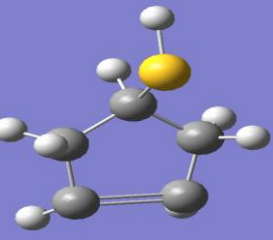
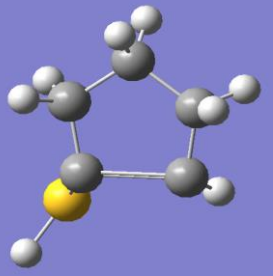
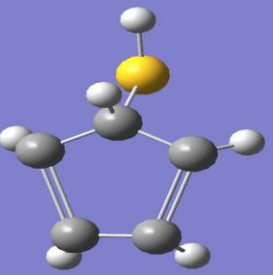
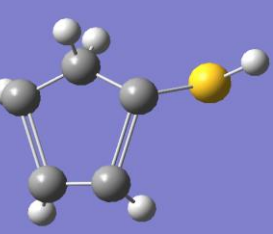
VALLES-SÁNCHEZ, Alberto, ROSALES-MARINES, Lucero, SERRATO-VILLEGAS, Lilia Eugenia Y FARÍAS-CEPEDA, Lorena. Métodos y Usos de la Química Computacional Computational Chemistry Methods and its Applications. Saltillo, Coahuila, México, 2014, Trabajo de grado (Maestría en Ciencia y Tecnología Química). Universidad Autónoma de Coahuila. Facultad de Ciencias Químicas. Blvd. Venustiano Carranza, 25280.

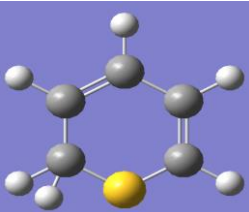
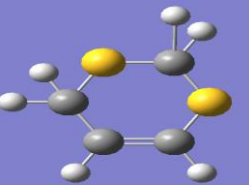

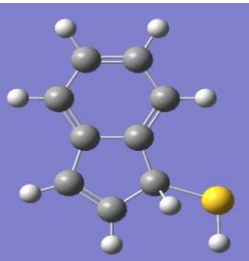
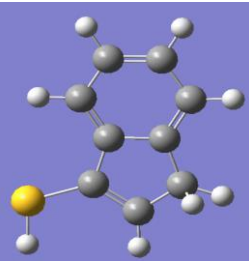
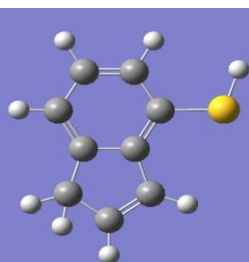
## ANEXOS

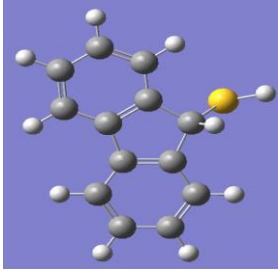
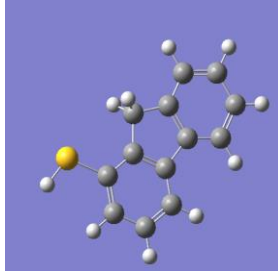
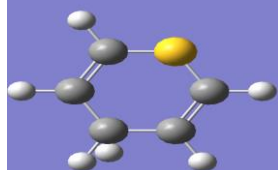
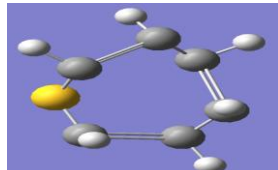
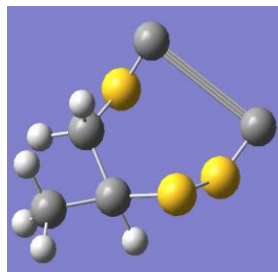
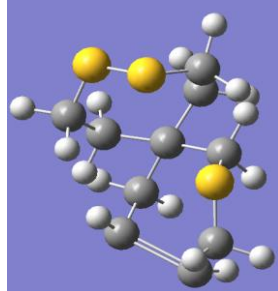
### Anexo A. Moléculas estudiadas (azufre, carbón e hidrogeno)

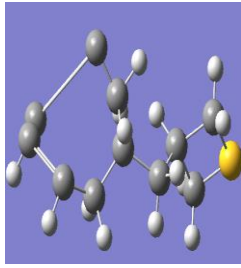
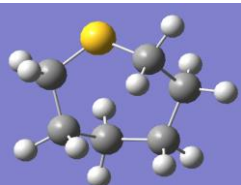
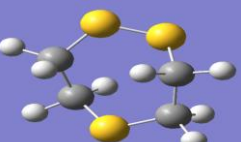
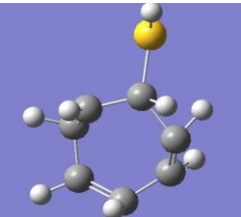
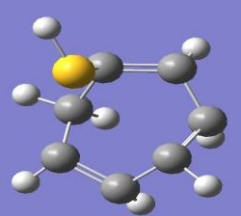
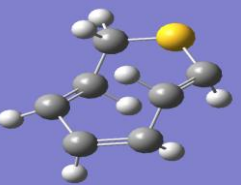
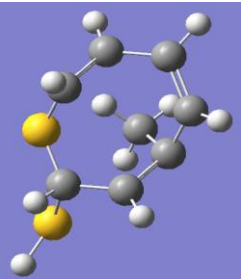
MOLECULAS ESTUDIADAS	
MOLECULA	GRUPO DE CONTRIBUCION
1	 1) $2(\text{Cd}/\text{S}/\text{H}) + \text{S}/\text{Cd}2 + \text{RC}1$
2	 1.1) $\text{S}/\text{Cd}2 + \text{Cd}/\text{S}/\text{H} + \text{Cd}/\text{C}/\text{S} + \text{C}/\text{Cd}/\text{H}3 + \text{RC}1$
3	 1.2) $2(\text{Cd}/\text{C}/\text{H}) + \text{C}/\text{Cd}2/\text{S}/\text{H} + \text{S}/\text{C}/\text{H} + \text{RC}1$
4	 1.3) $\text{Cd}/\text{C}/\text{H} + \text{C}/\text{Cd}2/\text{H}2 + \text{Cd}/\text{C}/\text{S} + \text{S}/\text{Cd}/\text{H} + \text{RC}1$
5	 2) $\text{Cd}/\text{C}/\text{H} + \text{C}/\text{Cd}/\text{S}/\text{H}2 + \text{Cd}/\text{S}/\text{H} + \text{S}/\text{Cd}/\text{C} + \text{RC}2$

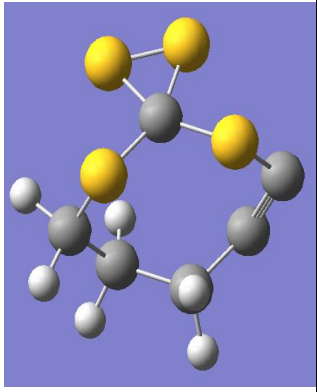
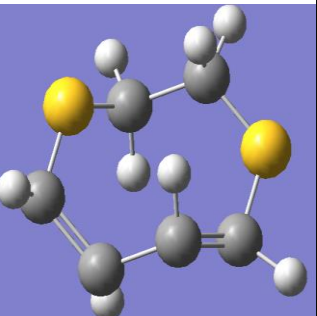
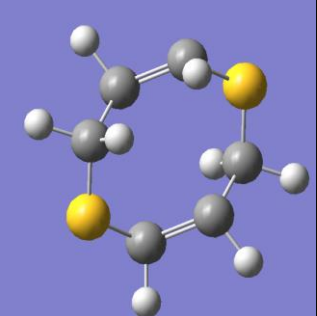
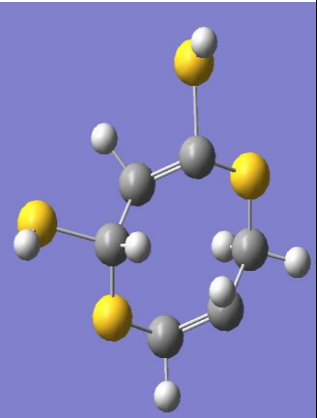
6		<p>2.1) <math>S/Cd/C + C/Cd/C2/S + Cd/S/H + Cd/C/H + 2(C/C2/H2) + C/Ct/C2/S + Ct/C + Ct/H + S/C/H + 2RC2</math></p>
7		<p>2.2) <math>S/C2 + 2(C/C/S/H2) + C/Ct/C2/S + Ct/C + Ct/H + S/C/H + RC2</math></p>
8		<p>2.3) <math>C/Ct/C/S2 + 2(S/C2) + C/C2/H2 + C/C3/S + C/C2/S/H + C/C/S/H2 + Ct/C + Ct/H + S/C/H + 2RC2</math></p>
9		<p>2.4) <math>2(Cd/C/H) + C/Cd/C/S/H + C/Cd/C/H2 + S/C/H + RC2</math></p>
10		<p>2.5) <math>2(Cd/C/H) + C/Cd/C/H2 + C/Cd/C2/H + C/C/S/H2 + S/C/H + RC2</math></p>
11		<p>3) <math>2(Cd/Cd/H) + 2(Cd/S/H) + S/Cd2 + RC3</math></p>

12		3.1) $2(\text{Cd}/\text{C}/\text{H}) + 2(\text{C}/\text{Cd}/\text{S}/\text{H}_2) + \text{S}/\text{C}_2 + \text{RC}_3$
13		3.2) $\text{Cd}/\text{C}/\text{H} + \text{C}/\text{Cd}/\text{C}/\text{H}_2 + \text{C}/\text{C}/\text{S}/\text{H}_2 + \text{Cd}/\text{S}/\text{H} + \text{S}/\text{Cd}/\text{C} + \text{RC}_3$
14		3.3) $2(\text{Cd}/\text{C}/\text{H}) + 2(\text{C}/\text{Cd}/\text{C}/\text{H}_2) + \text{C}/\text{C}_2/\text{S}/\text{H} + \text{S}/\text{C}/\text{H} + \text{RC}_3$
15		3.4) $2(\text{C}/\text{Cd}/\text{C}/\text{H}_2) + \text{C}/\text{C}_2/\text{H}_2 + \text{Cd}/\text{C}/\text{S} + \text{Cd}/\text{C}/\text{H} + \text{S}/\text{C}/\text{H} + \text{RC}_3$
16		3.5) $2(\text{Cd}/\text{Cd}/\text{H}) + 2(\text{Cd}/\text{C}/\text{H}) + \text{C}/\text{Cd}_2/\text{S}/\text{H} + \text{S}/\text{C}/\text{H} + \text{RC}_3$
17		3.6) $2(\text{Cd}/\text{Cd}/\text{H}) + \text{Cd}/\text{C}/\text{H} + \text{C}/\text{Cd}_2/\text{H}_2 + \text{Cd}/\text{C}/\text{S} + \text{S}/\text{C}/\text{H} + \text{RC}_3$

18		<p>4) <math>2(\text{Cd}/\text{Cd}/\text{H}) + \text{Cd}/\text{S}/\text{H} + \text{Cd}/\text{C}/\text{H} + \text{C}/\text{Cd}/\text{S}/\text{H}_2 + \text{S}/\text{Cd}/\text{C} + \text{RC}_4</math></p>
19		<p>4.1) <math>\text{Cd}/\text{C}/\text{H} + \text{Cd}/\text{S}/\text{H} + \text{C}/\text{Cd}/\text{S}/\text{H}_2 + \text{C}/\text{S}_2/\text{H}_2 + \text{S}/\text{Cd}/\text{C} + \text{S}/\text{C}_2 + \text{RC}_4</math></p>
20		<p>4.2) <math>10(\text{Cb}/\text{H}) + 2(\text{S}/\text{Cb}/\text{S}) + \text{Cb}/\text{S} + 2\text{RC}_4</math></p>
21		<p>4.3) <math>2(\text{Cb}/\text{H}) + 2(\text{Cb}/\text{Cb}/\text{H}) + \text{Cb}/\text{Cb}/\text{Cd}/\text{Cb}/\text{f} + \text{Cb}/\text{Cb}/\text{C}/\text{Cb}/\text{f} + \text{Cd}/\text{C}/\text{H} + \text{Cd}/\text{Cb}/\text{H} + \text{C}/\text{Cb}/\text{Cd}/\text{S} + \text{S}/\text{C}/\text{H} + \text{RC}_4 + \text{RC}_3</math></p>
22		<p>4.4) <math>2(\text{Cb}/\text{H}) + 2(\text{Cb}/\text{Cb}/\text{H}) + \text{Cb}/\text{Cb}/\text{Cd}/\text{Cb}/\text{f} + \text{Cb}/\text{Cb}/\text{C}/\text{Cb}/\text{f} + \text{Cd}/\text{C}/\text{H} + \text{C}/\text{Cb}/\text{Cd}/\text{H}_2 + \text{Cd}/\text{Cb}/\text{S} + \text{S}/\text{C}/\text{H} + \text{RC}_4 + \text{RC}_3</math></p>
23		<p>4.5) <math>2(\text{Cb}/\text{H}) + \text{Cb}/\text{Cb}/\text{S} + \text{Cb}/\text{Cb}/\text{H} + \text{Cb}/\text{Cb}/\text{Cd}/\text{Cb}/\text{f} + \text{Cb}/\text{Cb}/\text{C}/\text{Cb}/\text{f} + \text{Cd}/\text{C}/\text{H} + \text{C}/\text{Cb}/\text{Cd}/\text{H}_2 + \text{Cd}/\text{Cb}/\text{H} + \text{S}/\text{C}/\text{H} + \text{RC}_3 + \text{RC}_4</math></p>

24		<p>4.6) <math>4(\text{Cb}/\text{H}) + 2(\text{Cbf}/\text{Cbf}_2/\text{Cb}) + 2(\text{Cbf}/\text{Cb}/\text{C}/\text{Cbf}) + 4(\text{Cb}/\text{Cbf}/\text{H}) + \text{C}/\text{Cbf}_2/\text{S}/\text{H} + \text{S}/\text{C}/\text{H} + 2\text{RC}_4 + \text{RC}_3</math></p>
25		<p>4.7) <math>4(\text{Cb}/\text{H}) + 2(\text{Cbf}/\text{Cbf}_2/\text{Cb}) + 2(\text{Cbf}/\text{Cb}/\text{C}/\text{Cbf}) + 3(\text{Cb}/\text{Cbf}/\text{H}) + \text{Cb}/\text{Cbf}/\text{S} + \text{C}/\text{Cbf}_2/\text{H}_2 + \text{S}/\text{C}/\text{H} + 2\text{RC}_4 + \text{RC}_3</math></p>
26		<p>4.8) <math>\text{C}/\text{Cd}_2/\text{H}_2 + 2(\text{Cd}/\text{C}/\text{H}) + 2(\text{Cd}/\text{S}/\text{H}) + \text{S}/\text{Cd}_2 + \text{RC}_4</math></p>
27		<p>5) <math>4(\text{Cd}/\text{Cd}/\text{H}) + 2(\text{Cd}/\text{S}/\text{H}) + \text{S}/\text{Cd}_2 + \text{RC}_5</math></p>
28		<p>5.1) <math>2(\text{Ct}/\text{S}) + \text{S}/\text{Ct}/\text{S} + \text{S}/\text{C}/\text{S} + \text{C}/\text{C}_2/\text{S}/\text{H} + \text{C}/\text{C}/\text{H}_3 + \text{C}/\text{C}/\text{S}/\text{H}_2 + \text{S}/\text{Ct}/\text{C} + \text{RC}_5</math></p>
29		<p>5.2) <math>2(\text{Cd}/\text{C}/\text{H}) + \text{C}/\text{Cd}/\text{C}/\text{H}_2 + \text{C}/\text{C}_4 + 2(\text{C}/\text{C}_2/\text{H}_2) + 3(\text{C}/\text{C}/\text{S}/\text{H}_2) + 2(\text{S}/\text{C}/\text{S}) + \text{S}/\text{C}_2 + \text{C}/\text{Cd}/\text{S}/\text{H}_2 + \text{RC}_5</math></p>

30		<p>5.3) Cd/C/H + Cd/Ct/H + C/Ct/C/H<sub>2</sub> + C/Cd/C/H<sub>2</sub> + Ct/C + Ct/Cd + C/C<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> + 2(C/C<sub>3</sub>/H) + 2(C/C/S/H<sub>2</sub>) + S/C<sub>2</sub> + RC<sub>5</sub> + RC<sub>2</sub></p>
31		<p>5.4) 4(C/C<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) + 2(C/C/S/H<sub>2</sub>) + S/C<sub>2</sub> + RC<sub>5</sub></p>
32		<p>5.5) 4(C/C/S/H<sub>2</sub>) + S/C<sub>2</sub> + 2(S/C/S) + RC<sub>5</sub></p>
33		<p>5.6) 4(Cd/Cd/H) + 2(Cd/C/H) + C/Cd<sub>2</sub>/S/H + S/C/H + RC<sub>5</sub></p>
34		<p>5.7) 3(Cd/Cd/H) + Cd/Cd/S + S/Cd/H + 2(Cd/C/H) + C/Cd<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> + RC<sub>5</sub></p>
35		<p>6) Cd/C/H + 4(Cd/Cd/H) + Cd/S/H + C/Cd/S/H<sub>2</sub> + S/Cd/C + RC<sub>6</sub></p>
36		<p>6.1) Cd/S/H + 3(Cd/Cd/H) + Cd/C/H + C/Cd/S<sub>2</sub>/H + Cd/Cd/C + C/Cd/H<sub>3</sub> + S/Cd/C + S/C/H + RC<sub>6</sub></p>

37		<p>6.2) C/Ct/C/H2 + C/C2/H2 + C/C/S/H2 + S/C2 + C/S4 + 2(S/C/S) + S/Ct/C + Ct/S + Ct/C + RC6 + RC1</p>
38		<p>6.3) 2(C/C/S/H2) + 2(S/Cd/C) + 2(Cd/S/H) + 2(Cd/Cd/H) + RC6</p>
39		<p>6.4) 2(Cd/S/H) + 2(Cd/C/H) + 2(C/Cd/S/H2) + 2(S/Cd/C) + RC6</p>
40		<p>6.5) Cd/S/H + 2(Cd/C/H) + C/Cd/S/H2 + C/Cd/S2/H + Cd/S2 + 2(S/Cd/C) + S/C/H + S/Cd/H + RC6</p>



### Anexo C. Grupos de contribución desconocidos

N	compuesto/grupos funcionales	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
		RC1	C/Cd/S/H2	C/Cd2/S/H	Cd/S/H	S/Cd/C	RC2	RC3	RC4	Cbf/Cb/Cd/Cbf	Cd/Cbf/H	Cbf/Cb/C/Cbf	C/Cbf/Cd/H2	Cd/Cbf/S	Cb/Cbf/S	C/Cbf2/S/H	C/Cbf2/H2	RC5	RC6	Cbf/Cb2/Cb	Cb/Cbf/H	Cl/C	C/Cd/C2/S	Cd/Ca/C	C/Cd/C/S/H	C/Cd/S2/H	C/Ct/C2/S	C/Ct/C/S2	S/CV/S	C/Cbf/Cd/S
1	GRUPO 1	1	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2		1.1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3		1.2	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4		1.3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	GRUPO 2	2	0	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6		2.1	0	0	0	1	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0
7		2.2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0
8		2.3	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
9		2.4	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
10		2.5	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	GRUPO 3	3	0	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12		3.1	0	2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13		3.2	0	0	0	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14		3.3	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15		3.4	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16		3.5	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17		3.6	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	GRUPO 4	4	0	1	0	1	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19		4.3	0	1	0	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20		4.4	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21		4.5	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1
22		4.6	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
23		4.7	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24		4.8	0	0	0	0	0	1	2	0	0	2	0	0	1	0	0	0	2	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25		4.9	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	0	0	1	0	1	0	0	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26		4.10	0	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
27	GRUPO 5	5	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
28		5.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
29		5.2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30		5.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
31		5.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
32		5.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
33		5.6	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
34		5.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
35	GRUPO 6	6	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
36		6.2	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0
37		6.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
38		6.4	0	0	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39		6.5	0	2	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
40		6.6	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0

### Anexo D. Matriz de grupos de contribución conocidos

N	compuesto/grupos funcionales	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	
		Cd/C/H	S/Cd/H	S/Cd2	(Cb/H)	Cd/C/S	C/C2/H2	C/C/S/H2	S/C2	C/Cd/C/H2	S/C/S	C/Cd2/H2	C/S2/H2	S/Cb/S	Cb/S	C/C3/S	CT/S	C/C2/S/H	S/C/H	C/C3/H	C/C/H3	C/C4	C/Ct/C/H2	C/S4	C/Cd/H3	Cd/S2	Ct/H	C/Cd/C2/H	Cd/Cd/H	Cd/Cd/S	S/Ct/C	Ct/Cd	Cd/Ct/H	
1	GRUPO 1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
2	1.1	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	
3	1.2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
4	1.3	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
5	GRUPO 2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
6	2.1	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
7	2.2	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	
8	2.3	0	0	0	0	0	1	1	2	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	
9	2.4	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
10	2.5	2	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	
11	GRUPO 3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	
12	3.1	2	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
13	3.2	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
14	3.3	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	3.4	1	0	0	0	1	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	3.5	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	
17	3.6	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	
18	GRUPO 4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	
19	4.1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
20	4.2	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
21	4.3	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
22	4.4	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
23	4.5	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
24	4.6	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
25	4.7	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
26	4.8	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
27	GRUPO 5	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	
28	5.1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	2	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	
29	5.2	2	0	0	0	0	2	3	1	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
30	5.3	1	0	0	0	0	1	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	
31	5.4	0	0	0	0	0	4	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
32	5.5	0	0	0	0	0	4	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
33	5.6	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	
34	5.7	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	1	0	0	0	0	
35	GRUPO 6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	
36	6.1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	3	0	0	0	0	0	
37	6.2	0	0	0	0	0	1	1	1	0	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	
38	6.3	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	
39	6.4	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
40	6.5	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	

## Anexo E. Cálculos de calor de formación por reacciones de atomización

#	Grupo	subgrupo	compuesto	C	H	S	$\Delta H_C$ [kJ/mol]	$\Delta H_H$ [kJ/mol]	$\Delta H_S$ [kJ/mol]	$\Sigma \Delta H(\text{exp})$ [kJ/mol]	E (atm) C [a.u.]	E (atm) H [a.u.]	E (atm) S [a.u.]	$\Delta E_a(\text{Ok})$ [kJ/mol]	Energía [kJ/mol]	$\Delta H(\text{at,Ok}) C$ [kJ/mol]	$\Delta H(\text{at,Ok}) H$ [kJ/mol]	$\Delta H(\text{at,Ok}) S$ [kJ/mol]	$\Sigma \Delta H(\text{at})\text{Ok}$ [kJ/mol]	$\Delta H_f$ [kJ/mol] (At)	
1	1	1,0	C2H2S	2	2	1	6,540	6,200	4,393	29,873	-37,833	-0,502	-398,072	-1246437,390	-1247932,622	716,680	218,000	279,000	2148,360	683,001	
2		1,1	C3H4S	3	4	1	6,540	6,200	4,393	48,813	-37,833	-0,502	-398,072	-1348406,332	-1351094,681	716,680	218,000	279,000	3301,040	661,505	
3		1,2	C3H4S	3	4	1	6,540	6,200	4,393	48,813	-37,833	-0,502	-398,072	-1348406,332	-1351289,495	716,680	218,000	279,000	3301,040	466,691	
4		1,3	C3H3S	3	3	1	6,540	6,200	4,393	42,613	-37,833	-0,502	-398,072	-1347087,657	-1351116,339	716,680	218,000	279,000	3083,040	-903,029	
5	2	2,0	C3H4S	3	4	1	6,540	6,200	4,393	48,813	-37,833	-0,502	-398,072	-1348406,332	-1351748,508	716,680	218,000	279,000	3301,040	7,677	
6		2,1	C8H8S2	8	8	2	6,540	6,200	4,393	110,706	-37,833	-0,502	-398,072	-2895475,848	-2903493,147	716,680	218,000	279,000	8035,440	128,847	
7		2,2	C5H6S2	5	6	2	6,540	6,200	4,393	78,686	-37,833	-0,502	-398,072	-2594843,722	-2600362,711	716,680	218,000	279,000	5449,400	9,098	
8		2,3	C8H10S3	8	10	3	6,540	6,200	4,393	127,500	-37,833	-0,502	-398,072	-3943250,054	-3952213,882	716,680	218,000	279,000	8750,440	-85,888	
9		2,4	C4H6S	4	6	1	6,540	6,200	4,393	67,753	-37,833	-0,502	-398,072	-1450375,275	-1454894,452	716,680	218,000	279,000	4453,720	2,296	
10		2,5	C5H8S	5	8	1	6,540	6,200	4,393	86,693	-37,833	-0,502	-398,072	-1552344,217	-1558054,922	716,680	218,000	279,000	5606,400	-17,611	
11	3	3,0	C4H4S	4	4	1	6,540	6,200	4,393	55,353	-37,833	-0,502	-398,072	-1447737,924	-1450713,784	716,680	218,000	279,000	4017,720	1097,213	
12		3,1	C4H6S	4	6	1	6,540	6,200	4,393	67,753	-37,833	-0,502	-398,072	-1450375,275	-1454114,428	716,680	218,000	279,000	4453,720	782,320	
13		3,2	C4H6S	4	6	1	6,540	6,200	4,393	67,753	-37,833	-0,502	-398,072	-1450375,275	-1454208,440	716,680	218,000	279,000	4453,720	688,308	
14		3,3	C5H8S	5	8	1	6,540	6,200	4,393	86,693	-37,833	-0,502	-398,072	-1552344,217	-1557560,943	716,680	218,000	279,000	5606,400	476,368	
15		3,4	C5H8S	5	8	1	6,540	6,200	4,393	86,693	-37,833	-0,502	-398,072	-1552344,217	-1557594,688	716,680	218,000	279,000	5606,400	442,622	
16		3,5	C5H6S	5	6	1	6,540	6,200	4,393	74,293	-37,833	-0,502	-398,072	-1549706,867	-1554026,569	716,680	218,000	279,000	5170,400	924,990	
17		3,6	C5H6S	5	6	1	6,540	6,200	4,393	74,293	-37,833	-0,502	-398,072	-1549706,867	-1554107,858	716,680	218,000	279,000	5170,400	843,702	
18		4,0	C5H6S	5	6	1	6,540	6,200	4,393	74,293	-37,833	-0,502	-398,072	-1549706,867	-1555013,138	716,680	218,000	279,000	5170,400	-61,578	
19		4,1	C4H6S2	4	6	2	6,540	6,200	4,393	72,146	-37,833	-0,502	-398,072	-2495512,130	-2500495,281	716,680	218,000	279,000	4732,720	-178,285	
20		4,2	C12H10S2	12	10	2	6,540	6,200	4,393	149,266	-37,833	-0,502	-398,072	-3295439,566	-3307215,746	716,680	218,000	279,000	11338,160	-288,754	
21	4	4,3	C9H8S	9	8	1	6,540	6,200	4,393	112,853	-37,833	-0,502	-398,072	-1949670,584	-1958394,503	716,680	218,000	279,000	8473,120	-137,946	
22		4,4	C9H8S	9	8	1	6,540	6,200	4,393	112,853	-37,833	-0,502	-398,072	-1949670,584	-1958394,881	716,680	218,000	279,000	8473,120	-138,324	
23		4,5	C9H8S	9	8	1	6,540	6,200	4,393	112,853	-37,833	-0,502	-398,072	-1949670,584	-1958427,297	716,680	218,000	279,000	8473,120	-170,739	
24		4,6	C13H10S	13	10	1	6,540	6,200	4,393	151,413	-37,833	-0,502	-398,072	-2349634,302	-2361784,569	716,680	218,000	279,000	11775,840	-223,014	
25		4,7	C13H10S	13	10	1	6,540	6,200	4,393	151,413	-37,833	-0,502	-398,072	-2349634,302	-2361379,158	716,680	218,000	279,000	11775,840	182,397	
26		4,8	C5H6S	5	6	1	6,540	6,200	4,393	74,293	-37,833	-0,502	-398,072	-1549706,867	-1555004,566	716,680	218,000	279,000	5170,400	-53,006	
27		5	5,0	C6H6S	6	6	1	6,540	6,200	4,393	80,833	-37,833	-0,502	-398,072	-1649038,458	-1653428,244	716,680	218,000	279,000	5887,080	1578,127
28			5,1	C5H6S3	5	6	3	6,540	6,200	4,393	83,080	-37,833	-0,502	-398,072	-3639980,578	-3643172,969	716,680	218,000	279,000	5728,400	2619,088
29	5,2		C10H16S3	10	16	3	6,540	6,200	4,393	177,780	-37,833	-0,502	-398,072	-4149825,290	-4157946,795	716,680	218,000	279,000	11491,800	3548,075	
30	5,3		C11H14S	11	14	1	6,540	6,200	4,393	163,133	-37,833	-0,502	-398,072	-2156245,820	-2165704,460	716,680	218,000	279,000	11214,480	1918,973	
31	5,4		C6H12S	6	12	1	6,540	6,200	4,393	118,033	-37,833	-0,502	-398,072	-1656950,511	-1664135,710	716,680	218,000	279,000	7195,080	127,914	
32	5,5		C4H8S3	4	8	3	6,540	6,200	4,393	88,940	-37,833	-0,502	-398,072	-3543286,337	-3547788,659	716,680	218,000	279,000	5447,720	1034,337	
33	5,6		C7H8S	7	8	1	6,540	6,200	4,393	99,773	-37,833	-0,502	-398,072	-1751007,401	-1756941,797	716,680	218,000	279,000	7039,760	1205,137	
34	5,7		C7H8S	7	8	1	6,540	6,200	4,393	99,773	-37,833	-0,502	-398,072	-1751007,401	-1757129,305	716,680	218,000	279,000	7039,760	1017,629	
35	6	6,0	C7H8S	7	8	1	6,540	6,200	4,393	99,773	-37,833	-0,502	-398,072	-1751007,401	-1758014,056	716,680	218,000	279,000	7039,760	132,878	
36		6,1	C8H10S2	8	10	2	6,540	6,200	4,393	123,106	-37,833	-0,502	-398,072	-2898113,199	-2906684,716	716,680	218,000	279,000	8471,440	23,209	
37		6,2	C6H6S4	6	6	4	6,540	6,200	4,393	94,013	-37,833	-0,502	-398,072	-4784449,025	-4791358,315	716,680	218,000	279,000	6724,080	-91,197	
38		6,3	C6H8S2	6	8	2	6,540	6,200	4,393	97,626	-37,833	-0,502	-398,072	-2696812,665	-2703448,556	716,680	218,000	279,000	6602,080	63,815	
39		6,4	C6H8S2	6	8	2	6,540	6,200	4,393	97,626	-37,833	-0,502	-398,072	-2696812,665	-2703601,598	716,680	218,000	279,000	6602,080	-89,227	
40		6,5	C6H8S4	6	8	4	6,540	6,200	4,393	106,413	-37,833	-0,502	-398,072	-4787086,376	-4794612,861	716,680	218,000	279,000	7160,080	-259,992	





Inversa:

$$\begin{pmatrix} \vec{N}' \\ \vec{N} \end{pmatrix}^{-1}$$

0.34	-0.02	-0.15	-0.08	0.05	0.02	0.05	0.03	0.03	-0.05	0.06	0.05	-0.10	0.05	-0.05	-0.04	0.05	0.06	0.14	-0.15	-0.06	0.00	-0.02	-0.02	-0.01	0.03	0.01	-0.05	0.03	
-0.02	0.14	0.03	0.02	-0.07	-0.04	-0.04	-0.02	-0.03	0.04	-0.05	-0.04	0.09	-0.04	0.03	0.02	-0.04	-0.05	-0.12	0.14	0.04	0.10	0.14	0.04	0.04	0.00	0.04	0.04	-0.02	
-0.15	0.03	0.44	0.05	-0.02	-0.03	-0.09	-0.02	-0.01	0.06	0.00	0.00	0.12	-0.06	0.03	-0.04	0.09	0.00	-0.13	0.14	0.09	0.00	0.03	0.03	0.02	-0.06	-0.03	0.10	-0.02	
-0.08	0.02	0.05	0.08	-0.06	-0.02	-0.03	-0.03	-0.04	0.04	-0.08	-0.06	0.10	-0.04	0.05	0.07	-0.04	-0.05	-0.14	0.16	0.04	0.00	0.02	0.02	0.01	-0.03	-0.01	0.04	-0.03	
0.05	-0.07	-0.02	-0.06	0.31	-0.09	-0.01	-0.03	-0.08	0.03	-0.07	0.08	-0.10	-0.07	0.17	0.32	0.01	-0.28	-0.12	0.05	0.14	-0.16	-0.07	0.09	0.11	-0.05	0.04	-0.01	-0.03	
0.02	-0.04	-0.03	-0.02	-0.09	0.57	0.05	0.04	0.08	-0.05	0.13	0.03	0.10	-0.09	-0.19	-0.23	0.03	0.19	0.15	-0.16	-0.11	-0.47	-0.04	-0.57	-0.04	-0.46	-1.04	-0.03	0.05	
0.05	-0.04	-0.09	-0.03	-0.01	0.05	0.17	0.01	-0.05	-0.09	-0.12	0.00	-0.28	0.06	0.05	0.33	0.04	0.11	0.15	-0.19	-0.07	0.00	-0.04	-0.05	-0.02	0.03	-0.02	-0.04	0.00	
0.03	-0.02	-0.02	-0.03	0.04	0.01	0.17	0.33	-0.17	0.64	0.50	-0.41	0.16	-0.33	-0.70	0.02	0.11	0.74	-0.86	-0.07	0.02	-0.02	-0.04	-0.03	0.02	-0.02	-0.02	-0.02	0.17	
-0.12	0.09	0.12	0.10	0.11	-0.15	-0.23	-0.39	137949672455010,00	-746733163698255,00	-1363316729514330,00	-867470652053596,00	-1787966101813940,00	-841854823612312,00	-1347938086604740,00	952409787187396,00	-575044733374394,00	1165557304678200,00	0.31	-0.04	0.14	0.14	0.09	-0.12	0.06	0.10	-1553403621227740,00			
-0.03	0.00	0.06	0.01	0.01	-0.03	-0.10	-0.09	-541027212276969,00	8736440638811570,00	1091259001172170,00	-91372203882815070,00	9724681807882520,00	788863074167579,00	-438913318335158,00	-1925908889740450,00	0.00	0.01	219176670302310,00	-4047655736103,00	-0.02	-0.01	0.02	0.04	-0.02	0.01	0.01	0.01	852427916991650,00	
-0.07	0.07	0.10	0.06	0.06	-0.08	-0.22	-0.16	-509150913208565,00	-90946106134303,00	-2294728584997790,00	-90946106134303,40	-582776756862879,00	-491830650728575,00	-761708618146386,00	1468923213183960,00	-0.07	-0.21	-802019467132556,00	173880180801770,00	0.15	-0.02	0.07	0.08	0.05	-0.07	0.02	0.07	-582776756862878,00	
0.05	-0.04	-0.05	-0.05	-0.08	0.09	0.11	0.32	-401635678426309,00	-10136771985100600,00	260687624064081,00	7877626524381390,00	-6352824845339370,00	3783947139761190,00	345431340524630,00	-1021542011574960,00	0.07	0.25	-60399996546609,00	-691268612388360,00	-0.15	0.03	-0.09	-0.09	-0.04	0.06	-0.03	-0.07	11661573664142800,00	
-0.06	0.05	0.13	0.06	0.04	-0.09	-0.20	-0.28	-1383328072166980,00	1018570731290700,00	1351269131972980,00	-7687900288935930,00	8133176512032440,00	-2251962327761640,00	-1575926087355380,00	340541915698168,00	-0.07	-0.18	-197030221048312,00	-4253865206208,60	0.10	-0.03	0.08	0.10	0.02	-0.05	0.02	0.08	-1011578447841700,00	
-0.03	0.06	0.08	0.04	0.04	-0.05	-0.09	-0.19	-84230859880016,00	1449320092979540,00	2601013080810,00	144932009297954,00	-1591503580890080,00	-304025470192920,00	-1136612768020670,00	226464085438620,00	-0.06	-0.19	-416179691350623,00	362237972530074,00	0.12	-0.03	0.06	0.06	0.04	-0.05	0.01	0.06	-1591503580890080,00	
-0.18	0.07	0.24	0.12	0.07	-0.17	-0.34	-0.37	98565612551842,00	-1673850196301810,00	-214868849552802,00	-1673850196301800,00	-223602232118382,00	1450247964183420,00	-4319078446689750,00	-520968477962600,00	-0.11	-0.37	1247692207476530,00	568357932910574,00	0.24	-0.01	0.10	0.17	0.07	-0.08	0.11	0.11	-223602232118380,00	
-0.01	-0.12	-0.04	-0.04	-0.06	0.05	0.11	0.17	2265214223125280,00	-2728025027499730,00	53816529485420,00	-2728025027499730,00	166309672822930,00	4391523700283310,00	-3066835251877910,00	-833785535648500,00	0.08	0.24	275295494428090,00	-87802658488725,00	-0.16	0.05	-0.09	-0.05	-0.06	0.09	0.05	-0.08	166309672822930,00	
0.05	-0.04	-0.10	-0.04	0.01	0.03	0.04	0.02	0.04	-0.03	0.06	0.04	0.04	0.07	-0.09	-0.17	0.19	0.10	0.10	-0.08	-0.15	0.00	-0.04	-0.03	-0.03	0.11	0.08	-0.19	0.04	
0.06	-0.05	-0.09	-0.05	-0.28	0.19	0.11	0.11	0.23	-0.15	0.23	-0.15	0.11	0.26	-0.48	-0.84	0.10	0.82	0.49	-0.32	-0.46	0.14	-0.05	-0.19	-0.44	0.27	0.08	-0.10	0.11	
-0.02	0.06	0.04	0.03	0.04	-0.05	-0.06	-0.15	-89826769443203,00	139180680642781,00	36107451496129,00	139180680642781,00	10418668038310,00	-3499999704470,70	268998698998940,00	2871893930291900,00	-0.04	-0.16	-199893827807580,00	146912940678491,00	0.10	-0.03	0.06	0.05	0.03	-0.05	-0.01	0.04	10418668038310,00	
0.06	-0.06	-0.10	-0.06	-0.05	0.08	0.18	0.16	457307950693423,00	394345261821213,00	1023044279239330,00	394345261821212,00	29519595991980,00	-99149665829333,50	115630425791161,00	-87016645247279,00	0.06	0.21	108903595600940,00	-10849454386770,00	-0.13	0.02	-0.06	-0.08	-0.04	0.06	-0.02	-0.06	29519595991980,00	
-0.06	0.04	0.09	0.04	0.14	-0.11	-0.07	-0.07	-0.14	0.10	-0.13	0.10	-0.06	-0.16	0.31	0.52	-0.15	-0.46	-0.30	0.19	0.80	-0.07	0.04	0.11	0.23	-0.69	-0.38	0.15	-0.06	
0.00	0.10	0.00	0.00	-0.16	-0.47	0.00	0.02	0.05	-0.01	0.03	-0.01	0.01	0.02	-0.14	-0.18	0.00	0.14	0.11	-0.05	-0.07	2.63	0.10	0.47	-0.08	-0.46	1.01	0.00	0.01	
-0.02	0.14	0.03	0.02	-0.07	-0.04	-0.04	-0.02	-0.07	-0.01	-0.12	-0.01	-0.02	-0.01	0.03	0.12	-0.04	-0.05	-0.14	0.14	0.04	0.10	2.14	0.04	-1.04	0.00	0.04	0.04	-0.02	
-0.02	0.04	0.03	0.02	0.09	-0.57	-0.05	-0.04	-0.08	0.05	-0.14	0.05	-0.05	-0.10	0.07	0.24	-0.03	-0.19	-0.14	0.15	0.11	0.47	0.04	1.57	0.04	0.46	1.04	0.03	-0.05	
-0.01	-0.04	0.02	0.01	0.11	-0.04	-0.02	-0.03	-0.03	0.09	0.03	0.09	0.09	-0.05	-0.14	0.21	0.32	-0.03	-0.44	-0.11	0.00	0.23	-0.08	-1.04	0.04	1.35	-0.19	-0.15	0.03	-0.05
0.03	0.00	-0.06	-0.03	-0.05	-0.46	0.03	0.02	0.05	-0.04	0.00	-0.04	0.02	0.06	-0.22	-0.27	0.11	0.27	0.15	-0.04	-0.69	-0.46	0.00	0.46	-0.19	2.15	1.62	-0.11	0.02	
0.01	0.04	-0.03	-0.02	0.04	-1.04	-0.02	-0.02	-0.03	0.01	-0.14	0.01	-0.04	-0.05	-0.17	-0.04	0.08	0.08	0.02	0.12	-0.58	1.01	0.04	1.04	-0.15	1.62	3.65	-0.08	-0.04	
-0.05	0.04	0.10	0.04	-0.01	-0.03	-0.04	-0.02	-0.04	0.03	-0.06	0.03	-0.04	-0.07	0.09	-0.14	-0.19	-0.10	-0.10	0.08	0.15	0.00	0.04	0.03	0.03	-0.11	-0.08	1.19	-0.04	
0.02	0.02	0.02	0.00	-0.04	0.03	0.01	0.13	-1248596338316320,00	-8687451882121430,00	520697754861891,00	9326946617360530,00	-794433015289460,00	74312737819375,00	2317719175103960,00	1244908593863670,00	0.00	0.06	-1020179660997230,00	-3298883988322,00	-0.03	0.01	-0.03	-0.03	0.00	0.00	-0.02	0.00	100706855192500,00	



**Multiplicación:**

$$\vec{x}_n = (\vec{N}' \vec{N})^{-1} \vec{N}' \vec{a}$$

a	xn
710	31,57501468
688,96	146,5260727
382,68	94,10459978
-1002,8	186,1451138
-38,06	-263,2648352
155,06	-199,5801466
60,6	969,575555
-87,61	29,47282445
-127,48	2,95204E+17
-134,58	-2,95204E+17
1208,6	606,2842239
676,96	2743,49081
615,79	-2,95204E+17
240,16	-113,9601324
293,44	567,0614685
925,38	88,104875
871,76	1314,475631
-22,96	-237,1296335
-286,07	531,6528153
-636,86	-492,9051437
-247,84	313,0220012
-248,24	350,9645794
-280,64	843,7427909
-358,86	96,78821145
46,54	-420,8367894
-93,86	-28,1537898
1773,9	47,90442165
2522,14	1207,664369
3551,24	2605,445678
1837,11	
241,54	
1137,96	
1289,88	
1005,83	
255,94	
153,54	
-133,72	
186,22	
-180,72	
-382,07	

## Anexo G. Análisis de Datos

Molécula	Grupo	subgrupo	Composicióñ	$\Delta H_f(\text{gc})$	$\Delta H_f(\text{atomizacion})$	% error
1	1	1	C2H2S	376,865242	683	45%
2		1.1	C3H4S	190,260129	661,5	71%
3		1.2	C3H4S	209,699614	466,7	55%
4		1.3	C3H3S	131,375015	-903	85%
5	2	2,0	C3H4S	178,85104	7,7	2223%
6		2,1	C8H8S2	133,292776	128,8	3%
7		2,2	C5H6S2	41,2880649	9,1	354%
8		2,3	C8H10S3	-36,5238703	-85,9	57%
9		2,4	C4H6S	26,9880649	2,3	1073%
10		2,5	C5H8S	-82,6001466	-17,6	369%
11	3	3,0	C4H4S	-392,116846	1097,2	64%
12		3,1	C4H6S	1166,43555	782,3	49%
13		3,2	C4H6S	964,965834	688,3	40%
14		3,3	C5H8S	1205,81555	476,4	153%
15		3,4	C5H8S	1118,73555	442,6	153%
16		3,5	C5H6S	1063,30015	925	15%
17		3,6	C5H6S	941,515555	843,7	12%
18	4	4	C5H6S	60,2391758	-61,6	2%
19		4,1	C4H6S2	206,649176	-178,3	16%
20		4,2	C12H10S2	407,005649	-288,8	41%
21		4,3	C9H8S	-1075,00594	-137,9	680%
22		4,4	C9H8S	-800,451621	-138,3	479%
23		4,5	C9H8S	-544,451621	-170,7	219%
24		4,6	C13H10S	2035,69618	-223	813%
25		4,7	C13H10S	1935,68459	182,4	961%
26		4,8	C5H6S	442,623052	-53	735%
27	5	5	C6H6S	1490,96586	1578,1	6%
28		5,1	C5H6S3	2619,1	2619,1	0%
29		5,2	C10H16S3	1457,8617	3548,1	59%
30		5,3	C11H14S	1509,80749	1919	21%
31		5,4	C6H12S	1200,83563	127,9	839%
32		5,5	C4H8S3	1210,81563	1034,3	17%
33		5,6	C7H8S	1323,80023	1205,1	10%
34		5,7	C7H8S	1326,24563	1017,6	30%
35	6	6	C7H8S	-290,763282	132,9	119%
36		6,1	C8H10S2	-21,8833534	23	5%
37		6,2	C6H6S4	149,987382	-91,2	64%
38		6,3	C6H8S2	-513,789076	63,8	705%
39		6,4	C6H8S2	-6,79693086	-89,2	92%
40		6,5	C6H8S4	-729,754907	-260	181%

Grupo 1	
Compuesto	% Error
28	0%
18	2%
6	3%
36	5%
27	6%
33	10%
17	12%
16	15%

Grupo 2	
Compuesto	% Error
19	16%
32	17%
30	21%
34	30%
13	40%
20	41%
1	45%
12	49%
3	55%
8	57%
29	59%
11	64%
37	64%
2	71%
4	85%
39	92%

Grupo 3	
Compuesto	% Error
35	119%
15	153%
14	153%
40	181%
23	219%
7	354%
10	369%
22	479%
21	680%
38	705%
26	735%
24	813%
31	839%
25	961%
9	1073%
5	2223%

Moléculas Grupo 1 niveles de error 0-15%, grupo 2 nivel de error superior al 15% y grupo 3 errores por fuera del rango.