

**METODOLOGÍA COMPUTACIONAL PARA EL CÁLCULO DE ENTROPIA Y
CALOR ESPECÍFICO DE MOLECULAS EN FASE GASEOSA**

LILIANA SOFÍA GÓMEZ RODRÍGUEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2010

**METODOLOGÍA COMPUTACIONAL PARA EL CÁLCULO DE ENTROPIA Y
CALOR ESPECÍFICO DE MOLECULAS EN FASE GASEOSA**

LILIANA SOFÍA GÓMEZ RODRÍGUEZ

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al Título de
Ingeniero Químico**

**DIRECTOR: RAMIRO MARTINEZ REY Ph. D.
CODIRECTOR: Dr. GIOVANNI MORALES MEDINA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis profesores por forjar en mí, interés y pasión por el conocimiento, y en especial a mi calificador el profesor Luis Javier López Giraldo; a mi codirector el Dr. Giovanni Morales, por su dedicación, colaboración y por brindar sus conocimientos y trabajos en pro de los míos y a mi director el Dr. Ramiro Martínez por el interés, la ayuda, la exigencia y la experiencia que dejó plasmada en este proyecto.

Dedico este trabajo a mis padres, pues sin ellos, sin su amor, comprensión y apoyo nada en mi vida sería realidad; a mis hermanos por la alegría que impregnan en mi camino; a Jorge por todo lo que he aprendido junto a él, por su paciencia y cariño y porque con su ser ilumina y guía mi existencia; al Dr. Giovanni Morales Medina por creer y confiar en mí; a Aura, María Alejandra y Harvey porque dejaron de ser compañeros de estudio para convertirse en los amigos más maravillosos del mundo y a mis demás amigos y compañeros por hacer de esta experiencia el mejor recuerdo de todos.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	- 1 -
1. FUNDAMENTO TEORICO	- 3 -
1.1 LEYES TERMODINÁMICAS	- 3 -
1.2 TERMOQUÍMICA	- 3 -
1.2.1 Propiedades Termoquímicas.	- 4 -
1.2.1.1 Entalpia (H).	- 4 -
1.2.1.2 Entropía (S).	- 4 -
1.2.1.3 Calor Específico.	- 5 -
1.3 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS A TEMPERATURAS DIFERENTES A LA ESTÁNDAR	- 6 -
2. OBTENCIÓN DE PROPIEDADES TERMOQUIMICAS	- 8 -
2.1. ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS MEDIANTE TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA	- 8 -
2.2 MEJORAMIENTO DE LA ESTIMACIÓN TEÓRICA	- 12 -
2.2.1 Rotaciones Internas. .	- 13 -
2.2.1.1 Rotor Impedido.	- 14 -
2.3 APLICACIONES: CÁLCULO DE ENTROPÍA Y CALOR ESPECÍFICO PARA LÍPIDOS SIMPLES	- 20 -
3. PROCEDIMIENTO TEORICO PARA EL CÁLCULO DE ENTROPÍA Y CALOR ESPECÍFICO	- 22 -

3.1 DIAGRAMACIÓN ESTRUCTURA QUÍMICA Y OBTENCIÓN DE CONFORMEROS	- 22 -
3.2 OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍAS Y ENERGÍAS	- 23 -
3.3 DETERMINACIÓN DE ROTORES Y CÁLCULOS DE FRECUENCIA Y ZPVE	- 23 -
3.4 OBTENCIÓN DE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL (PES)	- 24 -
3.5 CONFORMACIÓN DE LA MATRIZ Y OBTENCIÓN DE ENTROPÍA Y CALOR ESPECÍFICO	- 24 -
4. RESULTADOS Y ANALISIS	- 25 -
4.1 OBTENCIÓN CONFORMERO DE MAYOR ESTABILIDAD	- 25 -
4.2 OBTENCIÓN DE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL (SEP)	- 27 -
4.3 OBTENCIÓN DE ENTROPÍA Y CALOR ESPECÍFICO	- 31 -
5. CONCLUSIONES	- 35 -
6. BIBLIOGRAFIA	- 36 -
ANEXOS	- 38 -

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación de torsiones moleculares	- 13 -
Figura 2. Ejemplo estructuras de ésteres de glicerol	- 20 -
Figura 3. Diagrama Metodología usada para la Obtención de Entropía y Calor Específico	- 22 -
Figura 4. Estructura General de la Molécula 1,2-Propanediol, 3(1,1-Dimetiletoxi)	- 25 -
Figura 5. Conformero más Estable y sus Rotores	- 28 -
Figura 6. Superficie de Energía Potencial para el Rotor D4	- 29 -
Figura 7. Proyecciones de Newman para los mínimos y máximos del rotor D4. (La nomenclatura en rojo representan los átomos que conforman el rotor)	- 30 -
Figura 8. Calor Específico Vs. Temperatura	- 33 -

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Contribución de cada movimiento a las propiedades termodinámicas	- 12 -
Tablas 2.a y 2.b Resultados de Energía tras Optimización de Geometrías.	- 26 -
Tablas 3.a y 3.b. Resultados de Energía tras Optimización de Energías	- 27 -
Tabla 4. Valores Obtenidos de Calor Especifico	- 32 -
Tabla 5. Valores Obtenidos de Entropía	- 32 -
Tabla 6. Valores Obtenidos de Momentos de Inercia	- 32 -

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A – OBTENCIÓN VALORES NECESARIOS PARA CALCULAR ENERGÍA POTENCIAL	- 38 -
ANEXO B - ISÓMEROS CONFORMACIONALES	- 39 -
ANEXO C – MATRIZ Z DEL CONFORMERO MÁS ESTABLE	- 42 -
ANEXO C – FRECUENCIAS	- 43 -
ANEXO E - ENERGÍA VIBRACIONAL DEL PUNTO CERO Y VARIACIONES	- 47 -
ANEXO F – ENERGÍA POTENCIAL	- 51 -
ANEXO G - SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL	- 55 -
ANEXO H – VARIABLES Y DATOS EMPLEADOS EN LA RUTINA DE MATLAB	- 60 -
ANEXO I – GRUPOS DE ADITIVIDAD DE BENSON	- 64 -
ANEXO J - APLICACIONES DE ENTROPÍA Y CALOR ESPECÍFICO EN LA EVALUACIÓN ENERGÉTICA DE PROCESOS	- 66 -
ANEXO K – SOPORTE TECNOLÓGICO	- 68 -

RESUMEN

TITULO: METODOLOGÍA COMPUTACIONAL PARA EL CÁLCULO DE ENTROPÍA Y CALOR ESPECÍFICO DE MOLÉCULAS EN FASE GASEOSA.*

AUTORA: LILIANA SOFIA GOMEZ RODRIGUEZ**

PALABRAS CLAVES: Propiedades Termoquímicas, Termodinámica Estadística, Rotaciones Internas, Cálculos *Ab initio* y *DFT*, Métodos B3LYP y Hartree Fock (HF), Diferencias Finitas de Valor en la Frontera, Grupos de Aditividad de Benson.

CONTENIDO

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar una metodología computacional basada en termodinámica estadística y métodos numéricos, con el fin de estimar los valores de entropía y calor específico de compuestos orgánicos para los que no existe información suficiente acerca de sus propiedades termoquímicas y a los cuales no es posible realizarles una medición experimental confiable.

La metodología planteada hace uso de cálculos *DFT* con el fin de identificar el conformero más estable de una molécula determinada y obtener los valores con los cuales es posible conocer sus propiedades mediante la teoría de termodinámica estadística; posteriormente se lleva a cabo un mejoramiento de estos valores utilizando el concepto de rotaciones internas y correcciones por rotor impedido, cuyos resultados se obtienen al realizar cálculos *Ab initio* utilizando métodos HF y al solucionar la Ecuación de Schrödinger utilizando el método de Diferencias Finitas para lo cual se diseñó y desarrolló una rutina en el paquete computacional de MATLAB que finalmente reporta los valores de entropía a 300 K y los valores de calor específico en un intervalo de temperatura de 300 a 1500 K.

Los valores obtenidos fueron corroborados mediante un método semiempírico que utiliza los grupos de aditividad de Benson; el análisis de los resultados y la comparación de los métodos permite demostrar que la metodología planteada es una herramienta útil en ingeniería química para obtener propiedades termoquímicas de una forma práctica, precisa y sencilla.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ramiro Martínez Rey Ph.D. Codirector: Dr. Giovanni Morales Medina.

ABSTRACT

TITLE: COMPUTATIONAL METHODOLOGY FOR CALCULATION OF ENTROPY AND SPECIFIC HEAT OF MOLECULES AT GASEOUS PHASE.*

AUTHOR: LILIANA SOFIA GOMEZ RODRIGUEZ**

KEYWORDS: Thermochemical Properties, Internal Rotations, *Ab initio* and *DFT* calculations, B3LYP and Hartree Fock (HF) methods, Finite-difference boundary-value, Benson additivity groups.

CONTENTS

The main objective in this work is to develop a computational methodology based on statistical thermodynamics and numerical methods to estimate the entropy and specific heat values of organic compounds about which there is not enough information concerning their thermochemical properties and even is not possible to take a trusty experimental measuring from them.

The methodology used *DFT* calculations to identify the conformer with more stability in determined molecule and to obtain the values which is possible to know their properties by means of statistical thermodynamics theory; subsequently to improve these values by using internal rotations and rigid rotor concepts, which results are obtained by realizing *Ab initio* calculation using HF methods and by solving the Schrödinger's equation employing the finite-difference boundary-value method for which was designed and developed a routine in the computational packet of MATLAB that finally it report the entropy values at 300 K and the specific heat values in a temperature interval from 300 K to 1500 K.

The values obtained were tested by means of semi empirical method that use the Benson additive groups; analysis and the method's comparison allow to show that the methodology presented in this work is an useful tool in chemical engineering to obtain thermochemical properties in a practical, accurate and easy way.

* Grade Project

** Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director: Ramiro Martínez Rey Ph.D. Codirector: Dr. Giovanni Morales Medina.

INTRODUCCIÓN

Los sistemas macroscópicos, se definen como un conjunto de materia aislada espacialmente que coexiste con un entorno considerado infinito e imperturbable; para describir tales sistemas, existe un campo de la química y la física denominado **Termodinámica**, que además se encarga de estudiar los intercambios energéticos presentes y de relacionar las diversas propiedades que conforman el estado del sistema. Una forma sencilla de describir el estado que presenta un sistema macroscópico, es mediante propiedades medibles, consideradas variables de estado y que no son otras que temperatura, presión y volumen. Pero existen muchas otras variables termodinámicas, las cuales presentan una información más completa y describen mejor el sistema y su relación con el entorno, tales propiedades se definen como densidad, calor específico, entropía, compresibilidad, coeficiente de dilatación, entre otras.

Luego de años de estudios y con el descubrimiento de las moléculas y los átomos se pensó en proporcionar una base microscópica para la **Termodinámica**. Esta idea surge al tomar como referencia un sistema termodinámico formado por una sustancia pura, que se puede definir como un conjunto de moléculas iguales, las cuales presentan movimientos individuales, que se pueden describir con variables mecánicas como velocidad o momento lineal, por tal razón es posible, en principio, que se puedan calcular las propiedades colectivas del sistema al resolver las ecuaciones del movimiento de las moléculas; en este sentido se puede considerar que la termodinámica es una aplicación de las leyes de la mecánica al sistema microscópico. Bajo este concepto se diseñaron métodos estadísticos para obtener los valores medios de las variables mecánicas de las moléculas de un sistema y deducir de ellos las características generales del sistema.

Aplicados como tal en la Ingeniería Química, actualmente se trabaja en base al concepto que estudia los efectos calóricos implicados en los procesos, estos efectos se determinan gracias a las propiedades termodinámicas de los compuestos, obtenidas mediante procedimientos teóricos que involucran la obtención de frecuencias vibracionales y energías a **0 K**. En el cálculo posterior, dichas propiedades, son escalonadas a la temperatura requerida por medio de la termodinámica estadística. Esta termodinámica estadística, bajo modelos y procedimientos de química computacional, incluye métodos que permiten obtener las propiedades macroscópicas al transformar la energía microscópica; estas energías de niveles moleculares permiten definir la función de partición molecular y con ésta finalmente, se pueden hallar las cantidades termodinámicas mediante una serie de expresiones matemáticas.

En este trabajo, se presenta la obtención tanto de entropía como de calor específico para la molécula *1,2-Propanediol, 3(1,1-Dimetiletoxi)*, **C₇H₁₆O₃**. Esta molécula hace parte de un grupo de compuestos orgánicos existentes en la naturaleza, cuya estructura base es el glicerol, un alcohol con tres grupos hidroxilos (**-OH**) que se puede combinar, generalmente con hasta tres ácidos grasos para formar monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos.

Debido a que la mayoría de estas moléculas por cuenta de los ácidos grasos, presentan cadenas largas de carbono, no existe información suficiente acerca de sus propiedades, por esta razón se convierten en un buen elemento de estudio para desarrollar una metodología con el fin de conocer su entropía y calor específico, partiendo de la base de termodinámica estadística y para lo cual se requiere la utilización de software desarrollados y basados en teorías de química cuántica como Gaussian 03W, Gaussview y Spartan; pasando por el campo ingenieril al elaborar un programa en MATLAB, que mediante métodos numéricos resuelven una serie de expresiones matemáticas, con el fin de hallar las propiedades termoquímicas de interés.

1. FUNDAMENTO TEORICO

1.1 LEYES TERMODINÁMICAS

En razón al principio de *Conservación de Energía*, se origina la primera Ley de la Termodinámica; que considera que la energía que pierde o gana un sistema tiene que ser igual a la energía que gana o pierde el entorno, es decir **“La energía del universo permanece constante”**.

La segunda ley está relacionada directamente con la *entropía*, dicta que **“todos los sistemas aislados tienden espontáneamente al desorden”**. Por tanto, cuando un sistema aislado alcanza una configuración de máximo desorden, ya no puede experimentar más cambios pues ha alcanzado el equilibrio, de tal forma se podría considerar que la naturaleza parece preferir el desorden y el caos. Se puede demostrar que el segundo principio implica que, si no se realiza trabajo, es imposible transferir calor desde una región de temperatura más baja a una región de temperatura más alta, e impone una condición adicional a los procesos termodinámicos, ya que no basta con que se conserve la energía.

1.2 TERMOQUÍMICA

Parte de la Termodinámica que se encarga de estudiar los cambios térmicos que se presentan durante las reacciones o procesos químicos, por lo general estos cambios se relacionan con la energía en forma de calor que se gana o se pierde.

1.2.1 Propiedades Termoquímicas.

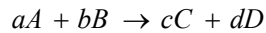
1.2.1.1 Entalpia (H). De forma general se define como la energía que un sistema termodinámico puede intercambiar con su entorno, es decir, es una magnitud termodinámica cuya variación expresa una medida de la cantidad de energía absorbida o cedida por dicho sistema. La entalpia puede ser clasificada como termodinámica, química y estándar o normal.

1.2.1.2 Entropía (S). Propiedad termodinámica que califica el grado de desorden, espacial y térmico, de un sistema y que puede interpretarse como una medida de la distribución aleatoria de éste. La entropía se considera una función de estado extensiva, ya que depende del tamaño del sistema.

En un principio, Boltzman cuantifico el grado de desorden de un gas ideal mediante la entropía. Se considera que en procesos donde $\Delta S > 0$, el desorden de las moléculas aumenta y por lo tanto la entropía del sistema también aumenta, por el contrario si $\Delta S < 0$, disminuye el desorden de las moléculas y la entropía del sistema lógicamente disminuye. Según esto, Boltzman concluyo que ***“los sistemas desordenados tienen una entropía elevada, mientras que los ordenados una entropía baja”***; y así como el estado gaseoso se considera más desordenado que el líquido, y este a su vez mas desordenado que el estado sólido, es lógico que se cumpla que $S_{\text{Gas}} > S_{\text{Líquido}} > S_{\text{Sólido}}$.

- **Entropía Estándar:** La entropía es también una función de estado y para calcular sus respectivos cambios es necesario fijar un estado estándar y elegir un orden de entropía. La entropía estándar es simbolizada como S° , y se define para una sustancia como el valor de entropía medido a 1 atmosfera de presión y 25°C de temperatura. Teniendo en cuenta la tercera ley de la termodinámica, que establece que la entropía de una sustancia cristalina pura a 0 K es cero, se fija así entonces el origen de la entropía.

• **Entropía Estándar de Reacción:** La variación de la entropía que acompaña a una reacción del tipo:



y se calcula por medio de los valores absolutos de entropía de los reactivos y productos, teniendo siempre en cuenta, que la entropía es una función de estado:

$$\Delta S^{\circ}_{Rxn} = (cS^{\circ}_f(C) + dS^{\circ}_f(D)) - (aS^{\circ}_f(A) + bS^{\circ}_f(B))$$

donde se representa la sumatoria del número de moles de cada una de los productos por su respectiva entropía estándar, menos la sumatoria del número de moles de cada una de los reactivos por su respectiva entropía estándar, de forma general se define como:

$$\Delta S^{\circ} = \sum (n_{\text{productos}} S^{\circ}_{\text{productos}}) - \sum (n_{\text{reactivos}} S^{\circ}_{\text{reactivos}})$$

1.2.1.3 Calor Específico. Se describe como el cambio de energía interna por cada grado que cambia la temperatura en un proceso. El calor específico es un propiedad intensiva, independiente de la masa del sistema. Como su valor depende de la temperatura, lo mismo que la capacidad calorífica, para definirlo a una cierta temperatura debemos disminuir todo lo posible el intervalo de está. En los gases, los valores de calor específico a presión constante, C_P , son mayores que los de calor específico evaluados a volumen constante, C_V , pues bajo presión constante el gas se dilata realizando cierto trabajo para vencer la presión exterior, y por lo tanto se necesita absorber una cantidad de energía equivalente a ese trabajo; además en este estado se mide directamente el C_P para luego deducir el valor de C_V , mediante ciertas relaciones que los vinculan. La medida de C_V , es imposible calcularla exactamente debido a que la capacidad calorífica de la masa gaseosa que puede contener un recipiente cualquiera es pequeña o del mismo nivel que este.

1.3 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS A TEMPERATURAS DIFERENTES A LA ESTÁNDAR

La entropía se define con la siguiente relación:

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{reversible}}} \quad \text{y} \quad \Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{reversible}}} \quad (1)$$

Las mediciones de capacidades caloríficas a temperaturas muy bajas proporcionan datos para los cálculos, mediante la ecuación (1) de los cambios de entropía hasta temperaturas de 0 K. Cuando estos cálculos se efectúan para diferentes formas cristalinas de la misma especie química, parece ser que la entropía a 0 K es la misma para todas las formas. Cuando la forma es no cristalina, por ejemplo, amorfa o vítrea, los cálculos indican que la entropía de la forma más aleatoria es mayor que de la forma cristalina. Tales cálculos, conducen al postulado de que la entropía absoluta es cero para todas las sustancias cristalinas perfectas a la temperatura del cero absoluto (*Tercera Ley de la Termodinámica*). Con $T = 0$ como límite inferior de integración, la entropía absoluta de un gas a temperatura T , con base en datos calorimétricos, se obtiene al integrar:

$$S = \int_0^{T_f} \frac{(Cp)_s}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{(Cp)_l}{T} dT + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{(Cp)_g}{T} dt \quad (2)$$

Con respecto a esta ecuación, se supone que no existen transiciones de estado sólido y por tanto tampoco calores de transición. Los únicos efectos calóricos a temperatura constante son los de fusión a temperatura T_f y de vaporización a T_v .

Casi todas las ecuaciones para la capacidad calorífica de sólidos, líquidos y gases son empíricas. Se acostumbra expresar la capacidad calorífica a presión constante, C_p como una función de la temperatura mediante una serie de potencias, con constantes a , b , c , etc.; por ejemplo,

$$C_p = a + bT + cT^2,$$

donde la temperatura puede expresarse en grados Celsius, grados Fahrenheit, grados Rankine o Kelvin. Puesto que las ecuaciones de capacidad calorífica sólo

son válidas dentro de intervalos de temperatura moderados, es posible que ecuaciones de diferentes tipos representen los datos experimentales de capacidad calorífica con casi la misma exactitud. La tarea de ajustar ecuaciones de capacidad calorífica a los datos experimentales se simplifica enormemente al usar programas computacionales puesto que se pueden determinar las constantes con mayor exactitud y a su vez determinar que tan precisas serán las capacidades predichas.

2. OBTENCIÓN DE PROPIEDADES TERMOQUIMICAS

Como se ha planteado anteriormente, de los procedimientos de química computacional se genera información, que es utilizada en el cálculo de propiedades termodinámicas en el estado de gas ideal. Puesto que la termodinámica estadística incluye métodos para transformar la energía microscópica en propiedades macroscópicas, representa una buena técnica, para calcular con alta precisión, datos de entropía y calor específico; cuando se conoce tanto la estructura geométrica como las frecuencias vibracionales, los datos pueden obtenerse fácilmente, pero si se trata de moléculas más complejas, cuya información es menos asequible es necesario utilizar ciertas reglas empíricas para estimar las frecuencias vibracionales que permitan el cálculo de entropía y calor específico con gran exactitud.

2.1. ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS MEDIANTE TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

El valor obtenido, al medir una propiedad macroscópica, por ejemplo presión o volumen, es consecuencia del movimiento desenfrenado y de las colisiones de un gran número de partículas; la magnitud de una propiedad depende de las fluctuaciones observadas en un breve periodo de tiempo, pero teniendo en cuenta que durante la medición de un sistema macroscópico se emplea más tiempo, las fluctuaciones no pueden ser observadas; por lo tanto las propiedades macroscópicas son promedios temporales sobre un gran número de posibles estados cuánticos. Para calcular tales promedios temporales, es necesario definir un colectivo constituido de un gran número de sistemas imaginarios, donde cada sistema, presente las mismas propiedades macroscópicas que describen el estado

termodinámico de interés, aunque pueden estar en distintos estados cuánticos; además el cálculo debe estar basado en los dos siguientes postulados:

I. *“El promedio temporal de una propiedad dinámica de un sistema real es igual al promedio de esta propiedad en el colectivo”*

II. *“Todos los estados cuánticos accesibles y distinguibles de un sistema cerrado, de energía constante (colectivo microcanónico), son igualmente probables”.*

Para calcular el promedio de un colectivo (I), es necesario conocer las probabilidades de los diferentes estados cuánticos de los sistemas del colectivo (II). Tales postulados, se representan bajo las siguientes ecuaciones:

$$X = \sum_l p_l X_l \quad (3)$$

$$p_1 = p_2 = p_3 = \dots = p_l \quad (4)$$

Donde X es la propiedad macroscópica dinámica, en el sistema real; X_l es el valor de dicha propiedad en el sistema colectivo, en el estado cuántico l . La probabilidad del estado cuántico l de los sistemas del colectivo, se representa por p_l .

En pocas palabras, se puede decir que la termodinámica estadística incluye métodos para transformar la energía microscópica en propiedades macroscópicas; estas energías de niveles moleculares corresponden a traslaciones moleculares, rotaciones, vibraciones y excitaciones electrónicas, que se obtienen experimentalmente o por medio de cálculos de estructura electrónica. Estas energías son utilizadas para obtener la Función de Partición Molecular, Q .

$$Q(t) = \sum \exp(-\varepsilon_i / kT) \quad (5)$$

Esta suma debe incluir los niveles de energía degenerados, es decir los niveles isoenergéticos. La mayor contribución para Q y las propiedades termodinámicas

corresponde a los menores niveles energéticos, es decir aquellas energías por encima del valor de kT ($207 \text{ cm}^{-1} = 0,59184252 \text{ kcal / mol}$) a la temperatura ambiente.

Las cantidades termoquímicas son calculadas, una vez se obtenga la función de partición. Para hallar dichas cantidades se consideran las siguientes ecuaciones:

$$S = Nk \left[\ln Q + T \frac{\partial}{\partial T} (\ln Q) - \ln N + 1 \right] \quad (6)$$

$$C = NkT \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Q) \quad C_p = C + R \quad (7)$$

$$H(T) - H(0) = \int_0^T C_p dT = \frac{RT^2}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} + RT \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Q) = \frac{2}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} + \frac{T}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial T^2} - \frac{T}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)^2 \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial T^2} = -\frac{2}{T} \frac{\partial Q}{\partial T} + \frac{1}{k^2 T^4} \sum \varepsilon_i^2 \exp(\varepsilon_i / kT) \quad (10)$$

Donde N es el número de Avogadro ($6.022135 \cdot 10^{23}$), k es la constante de Boltzmann ($1.38066 \cdot 10^{23} \text{ J/K}$), y R la constante de los gases ideales ($R=Nk$). El conjunto completo de energías casi siempre no se encuentra disponible. Para reducir la complejidad del problema se supone que los movimientos traslacional, rotacional, vibracional y de excitación electrónica están desacoplados; es decir, los movimientos no se ven afectados entre si y cuando se presentan en estados excitados se asume que los movimientos son los mismos que en el estado basal. Esta aproximación hace que la función de partición del sistema sea el producto de las funciones de partición de los correspondientes movimientos:

$$Q = Q_t * Q_r * Q_v * Q_e \cdot$$

Aplicando esta expresión en las ecuaciones (6), (7) y (8) se obtiene una estimación para las propiedades termoquímicas, en función de cada uno de los movimientos moleculares, quedando estas así:

$$S = R \left[\sum_i \left\{ \ln Q_i + T \frac{\partial}{\partial T} (\ln Q_i) - \ln N + 1 \right\} \right] = \sum_i S_i \quad (11)$$

$$C_P = RT \sum_i \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Q_i) + R = \sum_i C_P \quad (12)$$

$$H(T) - H(0) = RT^2 \sum_i \frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} + RT = \sum_i \Delta H_i \quad (13)$$

Donde i representa los diferentes movimientos moleculares. Los términos no incluidos en las sumatorias fueron adicionados al movimiento traslacional molecular. El movimiento traslacional, es en el cual todas las partículas realizan el mismo desplazamiento; y la función de partición y las contribuciones para este, se supone que cumplen la condición $m^{3/2} T^{5/2} P^{-1} \gg h^3 (2\pi)^{-3/2} k^{-5/2}$, donde m es la masa, T la temperatura, P la presión, h la constante de Planck ($6,62608 \cdot 10^{-34}$ J s) y k la constante de Boltzmann. El movimiento rotacional corresponde a la rotación libre de una molécula rígida, la cual está cuantizada (múltiplos \hbar), con lo cual la energía rotacional está restringida a ciertos niveles energéticos discretos.

El espectro vibracional de las moléculas está caracterizado por las constantes A, B y C, donde $A = h / 8\pi^2 I_A$, de igual forma B y C; la variable I , representa los momentos de inercia principales de la molécula. Las moléculas lineales son descritas por una constante rotacional y un solo momento de inercia, por lo cual su función de partición es diferente de las no lineales. Una molécula que contiene N átomos posee $3N$ movimientos. Tres de estos movimientos corresponden a la traslación en cada uno de los ejes; tres mas corresponden a rotaciones en cada uno de los ejes y con lo cual los movimientos que corresponden a la vibración serán $3N-6$ para moléculas no lineales y $3N-5$ para moléculas lineales. La función de partición electrónica solo es importante para estados electrónicos excitados (p.ej. en los radicales libres), los cuales poseen electrones desapareados y un espín electrónico neto $S = n/2$. [1]

Para cada uno de los movimientos moleculares se encuentran sus respectivas funciones de partición, las cuales son descritas en muchos textos de mecánica estadística y química computacional, algunas de ellas se presentan a continuación:

Tabla 1. Contribución de cada movimiento a las propiedades termodinámicas

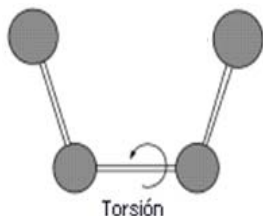
	Traslacional	Vibracional	Rotacional		Electrónico
			No Lineales	Lineales	
Q_i	$(2mkT)^{3/2} h^{-3} V$	$\prod_i (1 - e^{-\alpha_i})^{-1}$ $\alpha_i = h\nu_i / kT$	$\frac{8\pi^2}{\sigma h^3} (2\pi kT)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}$	$\frac{8\pi^2 kT}{\sigma h^2}$	$g = 2s + 1$ $s = n/2$
S_i	$R \left[\frac{(3/2) \ln(2\pi m / h^2) + (5/2) \ln(kT) - \ln(P)}{(5/2)} \right]$	$R \left[\sum_i \alpha_i \frac{e^{-\alpha_i}}{(1 - e^{-\alpha_i})} - \sum_i \ln(1 - e^{-\alpha_i}) \right]$	$R \left[\ln(8\pi^2 / \sigma) + (3/2) \ln(2\pi kT / h^2) + (1/2) \ln(I_A I_B I_C) + 3/2 \right]$	$R \left[\ln \left(\frac{8\pi^2 kT}{\sigma h^2} \right) + 1 \right]$	$R * \ln(g)$
C_{pi}	$(5/2) R$	$R \sum_i \alpha_i^2 \frac{e^{-\alpha_i}}{(1 - e^{-\alpha_i})^2}$	$(3/2) R$	R	0
ΔH_i	$(5/2) RT$	$RT \sum_i \alpha_i \frac{e^{-\alpha_i}}{(1 - e^{-\alpha_i})}$	$(3/2) RT$	RT	0

2.2 MEJORAMIENTO DE LA ESTIMACIÓN TEÓRICA

La estimación de las propiedades termoquímicas puede ser mejorada, mediante una refinación del modelo molecular, al considerar explícitamente las contribuciones correspondientes a pseudo-rotaciones, mezclas de isómeros y rotaciones internas, las cuales, estas últimas, serán la base de este trabajo. [1]

2.2.1 Rotaciones Internas. Esta rotación se refiere a la torsión que realizan las moléculas alrededor de sus enlaces sencillos, con lo cual se producen diferentes isómeros estructurales del mismo compuesto.

Figura 1. Representación de torsiones moleculares



Existen tres formas de tratar las rotaciones internas en las moléculas: el modelo del rotor libre, el modelo del oscilador armónico y el modelo del rotor impedido. Cuando una molécula posee una rotación interna, la energía molecular varía dependiendo de las posiciones del rotor (eclipsado, gauche o escalonado) y de la clase de rotor (simétrico o asimétrico).

Si la barrera del potencial rotacional es mucho menor que kT (altas temperaturas), entonces el sistema puede aproximarse a un rotor libre o un rotor libre trasladado. Si la barrera de potencial es mucho mayor que kT (bajas temperaturas), entonces el sistema puede ser tratado como un oscilador armónico. Si la barrera de potencial tiene un valor intermedio entonces estamos hablando de un rotor impedido, en donde las interacciones de las ramificaciones intervienen en la energía potencial del sistema.

El tratamiento de las rotaciones internas es especialmente importante en los estados de transición, en donde los movimientos deben ser tratados como rotores impedidos, por tal razón este caso será el modelo a desarrollar.

2.2.1.1 Rotor Impedido. Como se especifico anteriormente, este concepto hace referencia al caso intermedio donde la barrera torsional es comparable a kT . Para determinar la contribución por rotor impedido pueden usarse las tablas de Pitzer y Gwinn, la corrección al rotor libre y la solución al sistema cuántico de forma explícita.

Las Tablas de Pitzer y Gwinn pueden utilizarse en rotores simétricos con buena exactitud, pero para rotores menos simétricos y completamente asimétricos no es muy recomendada. La Corrección al Rotor Libre se basa en la aproximación al comportamiento de la función de partición con la temperatura; es un método útil cuando se presentan potenciales muy complejos o asimétricos y cuando se presume la existencia de alguna interacción entre los diferentes movimientos torsionales en la molécula, el desarrollo de este método actualmente se encuentra codificado en Gaussian 03.

Por otro lado la Solución Explícita del Sistema Mecano-Cuántico, considera desacoplados a los diferentes rotores internos en la molécula, con lo cual la contribución de cada rotor interno puede ser tratada por aparte y sumada de manera independiente a las otras contribuciones; este método desarrollado rigurosamente por Kenneth Pitzer se describe así:

La función de partición para el rotor impedido puede ser obtenida por cuenta directa sobre todos los niveles energéticos, según la siguiente ecuación:

$$Q^{RI} = \frac{1}{\sigma_{\text{int}}} \sum_i \exp(-E_i / kT) \quad (14)$$

A partir de esta expresión se pueden obtener las contribuciones a las diferentes propiedades termodinámicas como previamente fue descrito. Los niveles

energéticos pueden ser determinados, solucionando la ecuación de Schrödinger para el movimiento torsional,

$$-\frac{\hbar^2}{2I_{\text{int}}}\frac{d^2\psi}{d\phi^2} + V(\phi)\psi = E\psi \quad (15)$$

Para solucionar la ecuación de Schrödinger del sistema mecano-cuántico, se pueden utilizar tanto métodos numéricos como métodos analíticos. Un método analítico muy difundido en la literatura es el método variacional lineal utilizando las funciones de base del rotor libre; para utilizar este método, se requiere un poco mas de conocimiento en el área de la mecánica cuántica. Como alternativa se presenta el método de *Elementos Finitos* o de *Diferencias Finitas de Valor en Frontera* (DFVF).

El método DFVF es sencillo de aplicar y requiere el uso de diferencias finitas centrales, con lo cual queda un sistema de ecuaciones de la forma $a\psi_{i-1,j} + b\psi_{i,j} + a_{i+1,j} = E_j\psi_{i,j}$, donde el subíndice i denota las n divisiones sobre el intervalo del ángulo de rotación ($\phi_i = -\pi + is$) y el subíndice j denota los niveles de energía y las funciones de onda que se obtienen con el método numérico. El sistema de ecuaciones resultante genera una matriz cuadrada del tipo $F\Psi = \Psi E$.

En el año 2000 Gianfranco Ercolani ^[2], publicó sus estudios basados en este método, el cual es llevado a cabo considerando dos grupos que giran sobre un eje común y se describe de la siguiente manera:

En la mecánica clásica, la energía cinética de rotación interna es

$$T = \frac{1}{2}I_r\left(\frac{d\phi}{dt}\right)^2 \quad (16)$$

donde I_r es el momento de inercia reducido, por el movimiento relativo de los dos grupos sobre el eje en torno al cual se mide el ángulo dihedro (ϕ) denominado ángulo de torsión. Si los grupos tienen un triple o mas ejes simétricos, estos son clasificados como topes simétricos; tales grupos tienen la propiedad que sus rotaciones no alteran los principales momentos de inercia de la molécula. En el caso de dos topes coaxiales simétricos el momento de inercia reducido es

$$I_r = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (17)$$

Donde I_1 y I_2 son los momentos de inercia de los dos grupos sobre el eje de rotación interna. Considerando que $V(\phi)$, representa la energía potencial para la rotación interna; se puede describir la ecuación de Schrödinger para el movimiento de torsión como:

$$-\frac{\hbar^2}{2I_r} \frac{d^2\psi}{d\phi^2} + V(\phi)\psi = E\psi \quad (18)$$

Para obtener una solución numérica de esta ecuación unidimensional, se considera la posibilidad de una secuencia de puntos de malla, denotado $\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n$, los cuales se encuentran espaciados por un paso constante $s = 2\pi/n$, bajo un rango desde $-\pi$ hasta π , de modo que $\phi_i = -\pi + is$ donde $i=0, 1, \dots, n$.

Dejando indicado con ψ_i los valores de la función de onda en los ϕ_i 's. Dado que la condición periódica de frontera requiere que $\psi(\phi_i) = \psi(\phi_i + 2\pi) = \psi(\phi_i + ns)$, se tiene entonces que $\psi_i = \psi_{i+n}$.

Considerando ahora la aproximación de los tres puntos de diferencias centrales para la derivada de segundo orden de la función de onda en ϕ_i :

$$\left. \frac{d^2\psi}{d\varphi^2} \right|_i \approx \frac{\psi_{i+1} - 2\psi_i + \psi_{i-1}}{s^2} \quad (19)$$

Esta es obtenida fácilmente considerando una expansión finita de Taylor de la función de onda en φ_{i+1} :

$$\psi_{i+1} \approx \psi_i + \left. \frac{d\psi}{d\varphi} \right|_i s + \left. \frac{d^2\psi}{d\varphi^2} \right|_i \frac{s^2}{2} \quad (20)$$

y en φ_{i-1} :

$$\psi_{i-1} \approx \psi_i - \left. \frac{d\psi}{d\varphi} \right|_i s + \left. \frac{d^2\psi}{d\varphi^2} \right|_i \frac{s^2}{2} \quad (21)$$

Sumando las ecuaciones (20) y (21) y reordenando la ecuación resultante, se obtiene la ecuación (19), por supuesto el más pequeño paso s da una más gran precisión de esta. Sustituyendo la ecuación (19) en la ecuación de Schrödinger (18) y evaluada en φ_i , se obtiene la siguiente ecuación.

$$a\psi_{i-1} + b_i\psi_i + a\psi_{i+1} = E\psi_i \quad (22)$$

donde

$$a = \frac{\hbar^2}{2I_r s^2} \quad y \quad b_i = V_i + \frac{\hbar^2}{I_r s^2}$$

Notando que a es una constante, mientras que b_i depende de la energía potencial en el punto φ_i . Considerando un eigenvalor específico, E_j , y sujeto al subíndice j para la correspondiente función de onda de modo que $\psi_{ij} = \psi_j(-\pi + is)$. Pasando a través de los puntos, desde $i=1$ hasta $i=n$, se obtiene de la ecuación (22), el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$\begin{aligned}
a\psi_{0j} + b_1\psi_{1j} + a\psi_{2j} &= E_j\psi_{1j} \\
a\psi_{1j} + b_2\psi_{2j} + a\psi_{3j} &= E_j\psi_{2j} \\
a\psi_{2j} + b_3\psi_{3j} + a\psi_{4j} &= E_j\psi_{3j} \\
&\vdots \\
a\psi_{n-2,j} + b_{n-1,j}\psi_{n-1,j} + a\psi_{nj} &= E_j\psi_{n-1,j} \\
a\psi_{n-1,j} + b_{nj}\psi_{nj} + a\psi_{n+1,j} &= E_j\psi_{nj}
\end{aligned} \tag{23}$$

La condición de límite periódico requiere que en la primera ecuación del sistema $\psi_{0j} = \psi_{nj}$, y en la última ecuación $\psi_{n+1,j} = \psi_{1j}$. Considerando todos los eigenvalores en el rango de j de 1 a n , se obtienen n sistemas de ecuaciones, una por cada valor E_j .

Todos estos sistemas son representados en una matriz según la ecuación:

$$F\Psi = \Psi E \tag{24}$$

Donde F es una matriz real simétrica $n * n$ de la cual elementos que no cero son $F_{ii} = b_i$ (a lo largo de la diagonal principal), $F_{i,i+1} = F_{i,i-1} = a$ (a lo largo de la diagonal por encima y por debajo de la principal, respectivamente); Ψ es una matriz $n * n$ cuyos elementos son ψ_{ij} , donde los elementos de cada columna corresponden a las funciones de onda para el estado j -ésimo y cuyas filas corresponden a cada valor de φ_i en el mismo estado del sistema; E es una matriz diagonal de valores propios que posee los valores de la energía necesarios en la determinación de la función de partición del movimiento torsional correspondiente. La ecuación **(24)**, es una ecuación matricial donde Ψ es la matriz de eigenvectores y E es la matriz de eigenvalores. Dado que F es una matriz simétrica real sus eigenvectores forman un completo conjunto ortogonal (los productos escalares de todos los pares de eigenvectores son cero), sus eigenvalores son todos reales, y el inverso Ψ^{-1} es el mismo que el transpuesto Ψ^T . Entonces multiplicando la ecuación **(24)** a la izquierda por Ψ^T se tiene:

$$\Psi^T F \Psi = E \quad (25)$$

En esta ecuación la matriz F es reducida a la diagonal formada por una transformación unitaria con la matriz Ψ . Dado que la matriz F es fácilmente organizada, el problema es buscar la matriz Ψ que diagonaliza F . Este procedimiento es llamado diagonalización de matrices. A causa de la importancia de la ecuación de eigenvalores en todas las áreas de la ciencia e ingeniería, muchos métodos han sido ideados para diagonalizar las matrices. Un común y gratamente comprendido método numérico es el de *Jacobi* (método Jacobiano), el cual data desde mediados del siglo XIX. Sin embargo, actualmente se han diseñado algoritmos de eigenvalor/eigenvector como el método **QR**. La diagonalización matricial puede también llevarse a cabo por software como Maple, MathCad o MATLAB. La diagonalización de la matriz F proporciona aproximadamente niveles de energía E_j y sus funciones de onda ψ_j . Para ser normalizada, la función de onda debería satisfacer la siguiente condición:

$$\int_{-\pi}^{\pi} \psi_j^2 d\varphi = 1 \quad (26)$$

La anterior integral puede ser aproximada por la regla trapezoidal, así:

$$s \left(\frac{1}{2} \psi_{0j}^2 + \psi_{1j}^2 + \psi_{2j}^2 + \dots + \psi_{n-1j}^2 + \frac{1}{2} \psi_{nj}^2 \right) = 1 \quad (27)$$

Introduciendo la condición periódica del límite $\psi_{0j} = \psi_{nj}$ en la ecuación (27), puede ser reescrita en una forma más compacta

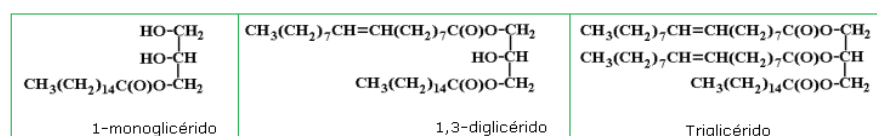
$$s \sum_{i=1}^n \psi_{ij}^2 = 1 \quad (28)$$

Esta sumatoria está dada por la suma de los cuadrados de los elementos de una columna de la matriz de eigenvectores Ψ . Dado que el procedimiento de diagonalización proporciona eigenvectores como vectores unitarios, tal sumatoria es igual a **1**. Así a fin de normalizar la función de onda para satisfacer la ecuación **28**, la matriz de eigenvectores puede ser dividida por \sqrt{s} . [3]

2.3 APLICACIONES: CÁLCULO DE ENTROPÍA Y CALOR ESPECÍFICO PARA LÍPIDOS SIMPLES

Los lípidos son ésteres de ácidos grasos de elevado peso molecular, que se caracterizan por no ser solubles en agua pero si en solventes orgánicos; los Lípidos Simples son compuestos que contienen en su estructura una molécula de glicerol. El glicerol es un alcohol con tres grupos hidroxilos (-OH) que se puede combinar hasta con tres ácidos grasos (saturados o insaturados) para formar monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos, Figura 2. Los ácidos grasos se pueden clasificar según la longitud de su cadena de Carbonos, sea está larga, media o corta; de esta forma se pueden obtener ésteres con radicales de hasta 24 carbonos; teniendo en cuenta lo anterior, los compuestos formados de una reacción entre un glicerol y ácidos grasos, pueden llegar a tener estructuras moleculares muy complejas. [5]

Figura 2. Ejemplo estructuras de ésteres de glicerol

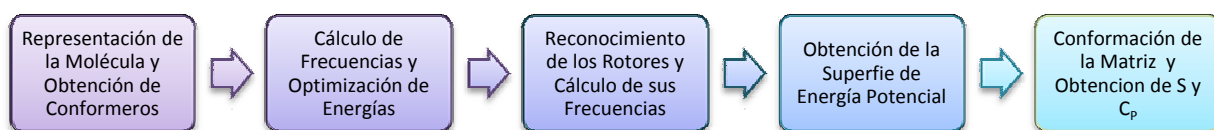


Los triglicéridos, debido a su importancia en diversos campos de estudio, ya que se consideran los principales constituyentes de los aceites vegetales y grasas animales, se hace necesario conocer una información más completa acerca de ellos; pero debido a la complejidad de su estructura, realizar estudios experimentales para conocer sus propiedades termoquímicas resulta una tarea engorrosa, por lo tanto se convierten en excelentes candidatos para ser sometidos a cálculos por medio de termodinámica estadística con el fin de conocer y determinar sus diversas propiedades.

3. PROCEDIMIENTO TEORICO PARA EL CÁLCULO DE ENTROPÍA Y CALOR ESPECÍFICO

La obtención de estas propiedades, requieren de una metodología (Figura 3), diseñada para calcular valores entre otros, de frecuencias y energías moleculares a 0 K, de la molécula seleccionada, dichos valores proporcionan la Superficie de Energía Potencial y los datos necesarios para formar una matriz que bajo métodos numéricos resuelva las ecuaciones de Schrödinger correspondientes a los movimientos torsionales de cada rotor y así obtener las propiedades termoquímicas de nuestro interés. Esta metodología se desarrolla basada en la Estimación de Propiedades Termoquímica, posteriormente los resultados obtenidos serán sometidos a un Mejoramiento, según se detalla en la sección 2.2.1, considerando la corrección por rotor impedido y solucionando la ecuación de valor propio (Schrödinger) mediante el método de Diferencias Finitas de Valor en la Frontera (DFVF), expuesto en la sección 2.2.1.1, y desarrollado por Gianfranco

Figura 3. Diagrama Metodología usada para la Obtención de Entropía y Calor Específico



3.1 DIAGRAMACIÓN ESTRUCTURA QUÍMICA Y OBTENCIÓN DE CONFORMEROS

Para este primer paso se requiere el editor gráfico de Spartan, el cual permite diseñar la molécula, pero a su vez, el software brinda la posibilidad de hallar la

Distribución Conformacional, que permite observar los diversos conformeros que la molécula presenta. Esto se lleva a cabo gracias al método *MMFF*, basado en mecánica molecular.

3.2 OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍAS Y ENERGÍAS

Cada uno de los conformeros encontrados, es sometido a un proceso de optimización de su geometría mediante Gaussian 03W, utilizando cálculos *DFT* bajo el método B3LYP/6-31g(d) y con la opción *Frequency* como tipo de trabajo, logrando así, un indicio de cual distribución conformacional presenta mayor estabilidad, al analizar los resultados obtenidos de energía. Posteriormente la energía de estos conformeros es optimizada, al realizar nuevamente un cálculo *DFT*, pero bajo el método B3LYP/6-311++g(d,p) y con la opción *Energy* como tipo de trabajo, con el cual se determina definitivamente cual de estos presenta el menor valor energético.

3.3 DETERMINACIÓN DE ROTORES Y CÁLCULOS DE FRECUENCIA Y ZPVE

Teniendo definido el conformero más estable, se hace un reconocimiento de cuántos y cuáles son los rotores que presenta la molécula; se establece que para cada rotor se varíe su ángulo dihedro desde -180 hasta 180° , en intervalos de 20° , con el fin de obtener las frecuencias vibracionales, energías (HF) y los valores de energía vibracional del punto cero (ZPVE: siglas en ingles), que se originan con cada rotación; estos se lleva a cabo por un cálculo *Ab Initio* realizado en Gaussian 03W utilizando el método hf/6-31g(d').

3.4 OBTENCIÓN DE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL (PES)

Obtenidos ya, los valores esperados del procedimiento 3.3, se calcula la energía potencial (V), para cada variación torsional, de cada uno de los rotores de la molécula, y así para cada uno, formar su respectiva Superficie de Energía Potencial. El procedimiento para calcular la energía potencial se resume en el Anexo 1.

3.5 CONFORMACIÓN DE LA MATRIZ Y OBTENCIÓN DE ENTROPÍA Y CALOR ESPECÍFICO

Finalmente, teniendo en cuenta datos derivados de los procedimientos anteriores se toman las variables que permiten formar la matriz con la cual se solucionara la Ecuación de Schrödinger mediante el método numérico DFVF, con el fin de corregir la estimación teórica por medio del rotor impedido.

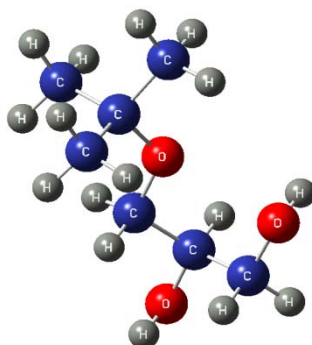
4. RESULTADOS Y ANALISIS

De acuerdo con lo establecido en la metodología, se obtuvieron los valores, tanto de entropía como de calor específico para el compuesto *1,2-Propanediol, 3(1,1-Dimetiletoxi)*. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

4.1 OBTENCIÓN CONFORMERO DE MAYOR ESTABILIDAD

Mediante el programa Spartan, se construyó la estructura de la molécula y además se obtuvo la Distribución Conformacional donde se reportaron doce Isómeros Conformacionales, los cuales fueron llevados al interfaz gráfico de GaussView 3.09. La estructura general de la molécula se representa en la Figura 4 y los doce conformeros obtenidos se presentan en el Anexo 2.

Figura 4. Estructura General de la Molécula 1,2-Propanediol, 3(1,1-Dimetiletoxi)



Los conformeros fueron sometidos a cálculos *DFT*, bajo el método *B3LYP/6-31g(d)*. Dentro de los resultados reportados, se encuentran los valores de energía molecular a **0 K**, los cuales permiten conocer cuál de los conformeros es el más estable, es decir, aquel que presenta el menor valor de energía¹. Para este primer cálculo, se encontraron los valores detallados en las Tablas 2.a y 2.b, según estos resultados la molécula más estable, es la denotada con el número **10**. Sin embargo como se requiere ratificar este resultado es necesario realizar una optimización de la energía; para lograrlo, los conformeros son sometidos a un nuevo cálculo *DFT* bajo el método *B3LYP/6-311++g(d,p)*; los valores obtenidos a raíz de este cálculo, se presentan en las Tablas 3.a y 3.b. Según estos nuevos resultados, se corrobora que el conformero más estable, es el número **10**, es decir, es el conformero que presenta la mejor geometría de equilibrio.

Tablas 2.a y 2.b Resultados de Energía tras Optimización de Geometrías.

Nº Molécula	Energía (Hr)	Nº Molécula	Energía (Hr)
1	-502.0234894	10	-502.0295864
2	-502.0234549	12	-502.0278871
3	-502.0245866	3	-502.0245866
4	-502.0228573	5	-502.0240345
5	-502.0240345	7	-502.0236263
6	-502.0191381	1	-502.0234894
7	-502.0236263	2	-502.0234549
8	-502.0198631	4	-502.0228573
9	-502.0183126	8	-502.0198631
10	-502.0295864	6	-502.0191381
11	-502.0128125	9	-502.0183126
12	-502.0278871	11	-502.0128125

¹ Los **Isómeros Conformacionales** o **Conformeros**, solamente se diferencian entre sí por la orientación espacial de sus átomos, pero según sea esta orientación sus estructuras presentaran diferentes valores energéticos, haciéndolas más o menos estables; caso similar ocurre con las conformaciones escalonadas o eclipsadas de una molécula, las cuales permiten la separación máxima o mínima posible de sus electrones originando una baja o alta energía y por lo tanto una mayor o menor estabilidad, respectivamente.

Tablas 3.a y 3.b. Resultados de Energía tras Optimización de Energías

Nº Molécula	Energía (Hr)	Nº Molécula	Energía (Hr)
1	-502.1934080	10	-502.1980364
2	-502.1943949	12	-502.1970300
3	-502.1943918	2	-502.1943949
4	-502.1930987	3	-502.1943918
5	-502.1943304	5	-502.1943304
6	-502.1892202	7	-502.1940480
7	-502.1940480	1	-502.1934080
8	-502.1903306	4	-502.1930987
9	-502.1889658	8	-502.1903306
10	-502.1980364	6	-502.1892202
11	-502.1832716	9	-502.1889658
12	-502.1970300	11	-502.1832716

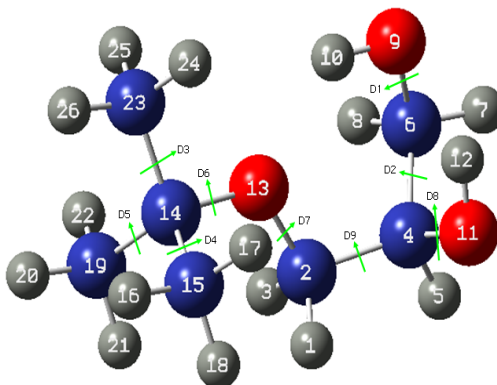
Al comparar los resultados, se observa el cambio en el valor energético registrado en cada uno de los métodos, lo que confirma la optimización a la que fueron sujetos los conformeros. Se debe tener en cuenta que los datos deben ser reportados con todas las cifras decimales que presentan; puesto que cada unidad en Hartree de energía que registra Gaussian como resultado, equivale a 627,51 kcal/mol, por lo tanto realizar una aproximación así sea de una sola cifra decimal, generaría una diferencia significativa en cálculos posteriores.

4.2 OBTENCIÓN DE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL (SEP)

La molécula presenta en su estructura nueve rotores², denominados D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7, D8 y D9; en la Figura 5 se presenta la estructura del conformero más estable y sus respectivos rotores, mientras que en el Anexo 3 se encuentra parte de la matriz Z, reportada en Gaussian, donde se reportan los rotores y átomos que los conforman.

² Los rotores deben localizarse en cada uno de los enlaces presentes entre átomos de Carbono-Carbono y Carbono-Oxígeno.

Figura 5. Conformero más Estable y sus Rotores



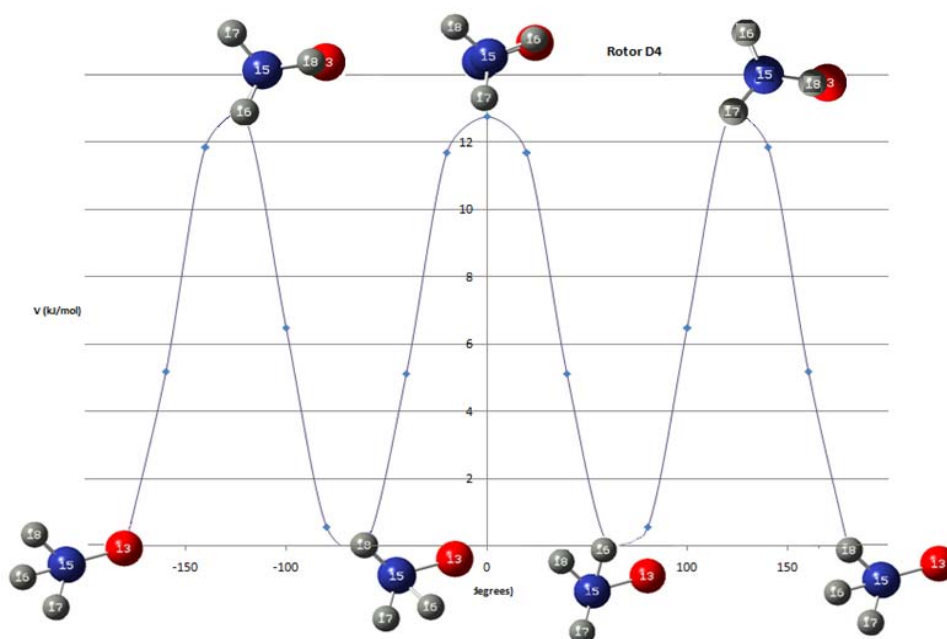
De cada rotor se construyen 19 isómeros cuya variación estructural consiste en la rotación de su ángulo dihedral, desde -180 hasta 180° . Para cada isómero, se realiza un cálculo *Ab Initio*, del cual se obtiene una serie de datos con los que se forma para cada uno de los rotadores, su respectiva **SEP**. Estos valores que incluyen tanto frecuencias y valores de *ZPVE*, *HF+ZPVE*, *ZPVE-freq* y *HF+(ZPVE-freq)*SF*, como energías potenciales (V), se presentan en los Anexos 4, 5 y 6, respectivamente.

En el Anexo 7, se presentan las graficas de **SEP**, correspondientes a los dihedros propios de cada molécula para caracterizar el movimiento torsional. Cabe notar que la simetría de estas graficas depende de los átomos y la posición en que están ubicados para formar el rotor. En el caso de los rotadores D3, D4 y D5, se obtuvieron graficas simétricas, esto se debe a que estos rotadores están formados por grupos metilos, cuya estructura es un átomo de Carbono rodeado de tres átomos de Hidrógeno, esto permite que al hacer girar el grupo sobre su rotor, los valores de energía sean los mismo desde -180 a 0° que los de 0 a 180° ; caso similar ocurre con el rotor D6, en este caso el átomo principal es un Carbono rodeado de tres átomos mas de Carbono. Por otro lado los rotadores D1, D2, D7, D8

y D9, presentan Superficies asimétricas, esto se debe a que el átomo principal está rodeado por átomos diferentes, como en el caso del rotor D9 cuyo átomo principal presenta enlaces con un Carbono, un Hidrógeno y un Oxígeno, debido a esto, cada conformación que adquiere la molécula, desde -180 hasta 180° , reporta una mayor o menor energía, que depende de las aproximaciones que se presentan entre los átomos y de las fuerzas de atracción y repulsión que se genera entre ellos.

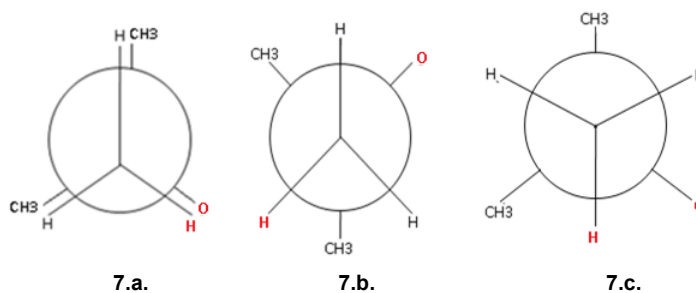
En la Figura 6 se presenta la grafica **SEP**, para el Rotor Simétrico D4; en esta grafica se observan dos mínimos globales ubicados en -180 y 180° y dos mínimos locales en -60 y 60° ; además, se identifica un máximo global en 0° y dos máximos locales en -120 y 120° . Los puntos máximos y mínimos, en este caso, hacen referencia a la distancia que se genera entre los átomos a medida que el grupo metilo va girando en torno a su eje.

Figura 6. Superficie de Energía Potencial para el Rotor D4



Las proyecciones de Newman, Figura 7, muestran con mayor claridad el porqué de los puntos máximos y mínimos de energía presentes en D4, cabe notar que la proyección se hace desde el extremo del átomo principal del enlace C-C. En el caso del máximo global, Figura 7.a, se observa una conformación eclipsada entre los átomos que forman el rotor, y los demás grupos presentes en este lado de la estructura, estas conformaciones eclipsadas representan puntos máximos de energía puesto que presentan tensión torsional y una separación mínima entre los átomos, además estos se encuentran en oposición directa uno con otro provocando así una menor estabilidad de la molécula. En la Figura 7.b. se hace la proyección para el mínimo global, en este caso, el ángulo dihedro permite el mayor distanciamiento posible entre los átomos que forman el rotor y los demás presentes, de esta manera no se presenta ni tensión de torsión ni fuerzas de repulsión o atracción que generen inestabilidad. En la figura 7.c se presenta el caso intermedio conocido como conformación gauche, representado por los mínimos locales, aquí no se presenta tensión torsional, solo existe un leve valor de energía debido a las fuerzas de repulsión o atracción de Van der Waals que existen entre los átomos presentes.

Figura 7. Proyecciones de Newman para los mínimos y máximos del rotor D4. (La nomenclatura en rojo representan los átomos que conforman el rotor)



Teniendo en cuenta el análisis anterior de **SEP** para D4; las demás Superficies, independientemente de su simetría, se analizan de forma similar, puesto que siempre los puntos mínimos y máximos de energía dependen de las interacciones de atracción o de repulsión de los átomos presentes. La determinación de los puntos de energía es fundamental puesto que teniendo en cuenta la teoría de termodinámica estadística, estas energías de niveles moleculares permiten definir la función de partición molecular.

4.3 OBTENCIÓN DE ENTROPÍA Y CALOR ESPECÍFICO

Tras la ejecución de la rutina elaborada en MATLAB, teniendo en cuenta las variables y datos presentados en el Anexo 8, se obtienen finalmente los valores de calor específico y entropía, en unidades de *cal/mol K*, para la molécula en estudio; además se reporta el momento reducido de inercia para cada rotor, calculados por Gaussian. En las Tablas 4, 5 y 6 se resumen tales resultados y se ilustran de la siguiente manera:

- En la columna “Total 1”, se encuentra la estimación teórica de calor específico y entropía; estos son los resultado de tratar los movimientos internos como un Oscilador Armónico no rotante, es decir, en este caso son tenidas en cuenta las frecuencias vibracionales y contribuciones de los nueve rotores como tales (sin variación del ángulo dihedral), halladas mediante Termodinámica Estadística (sección 2.1), involucrando cálculos de mecánica cuántica realizados en Gaussian 03W.
- En la columna de “Total 2”, se observan los valores de calor específico y entropía, sin la contribución de los nueve rotores, esto se realiza puesto que el objetivo es mejorar la primera estimación obtenida, al tratar los movimientos torsionales como rotores impedidos, en lugar de osciladores armónicos.

- En las columnas siguientes se detallan las contribuciones de cada uno de los nueve rotores, generadas por la corrección realizada a la estimación teórica mediante rotor impedido, calculadas gracias a la solución de la ecuación de Schrödinger por el método de diferencias finitas.
- Finalmente en la columna “Total”, se reportan los valores corregidos de calor específico y entropía; estos valores resultan de la sumatoria entre las contribuciones y el valor de la propiedad registrado en la columna “Total 2”.

Tabla 4. Valores Obtenidos de Calor Específico

	T (K)	Total 1	Total 2	Contribuciones por Rotor Impedido									Total
				D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	
CALOR ESPECÍFICO	300	64.601	49.250	2.106	2.571	1.927	2.135	1.8204	2.024	2.973	2.084	3.143	70.033
	400	79.243	62.882	2.949	2.706	2.087	2.190	1.9627	1.955	2.720	2.420	3.237	85.108
	500	91.644	74.767	3.210	2.723	2.125	2.096	1.9956	1.823	2.511	2.640	3.165	97.055
	600	101.827	84.658	3.118	2.663	2.084	1.954	1.9558	1.690	2.374	2.741	3.050	106.284
	800	117.302	99.826	2.630	2.436	1.906	1.687	1.7935	1.482	2.235	2.666	2.804	119.464
	1000	128.390	110.769	2.187	2.186	1.721	1.497	1.6283	1.348	2.170	2.424	2.561	128.491
	1500	144.967	127.201	1.581	1.725	1.409	1.249	1.3552	1.182	2.078	1.857	2.054	141.692

Tabla 5. Valores Obtenidos de Entropía

ENTROPÍA	Total 1	Total 2	Contribuciones por Rotor Impedido									Total
			D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	
	128.5699	107.3961	0.7963	4.7285	1.7293	1.9528	1.9587	5.4369	4.9563	1.6504	5.0386	135.644

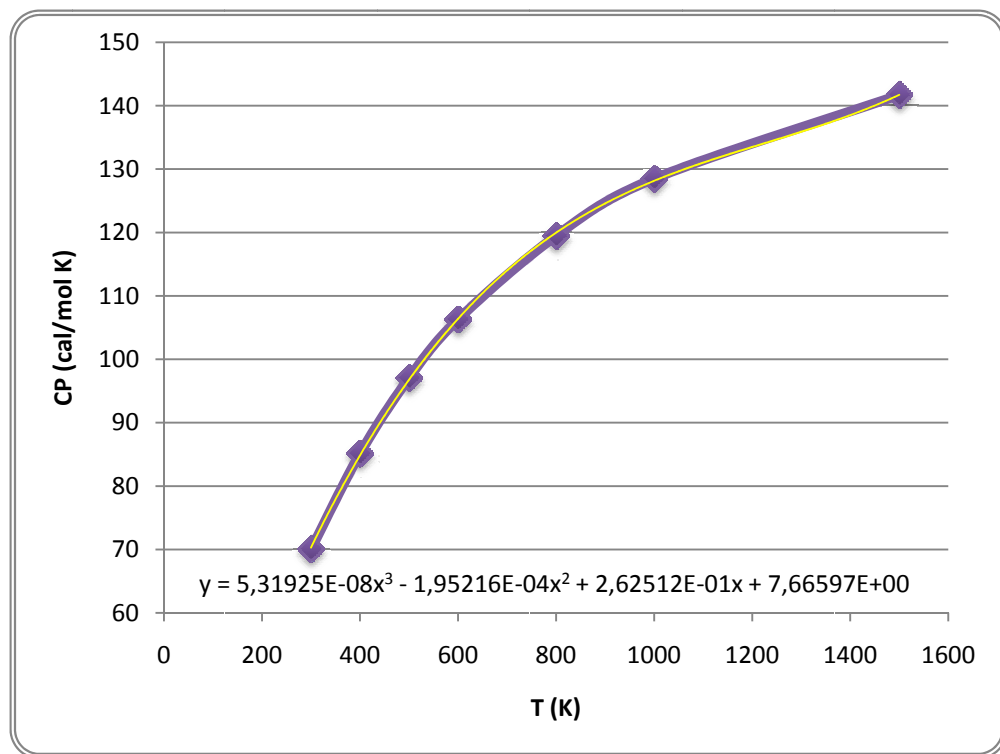
Tabla 6. Valores Obtenidos de Momentos de Inercia

Momento Reducido de Inercia								
D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
0.3709	17.6636	2.6803	2.6347	2.7498	60.5616	60.6422	0.8548	59.9497

Para el calor específico el rotor de mayor contribución, haciendo un promedio general, es el rotor D9 cuyo enlace es C-C; su **SEP** es asimétrica y el máximo global está ubicado a -20° y su mínimo global en 60° , y presenta un Momento de Inercia elevado. Respecto a la entropía el rotor que proporciona una mayor contribución es el D6, este rotor está comprendido por un enlace C-O, su **SEP** se representa por una grafica simétrica, cuyos punto mínimos de energía están ubicados a -60 y 60° ; su momento de inercia es elevado lo que también influye para que se dé una mayor contribución.

Dado que la rutina en MATLAB, proporciona los valores de calor específico para diversas temperaturas, es posible elaborar una grafica que permita estudiar el comportamiento de esta propiedad en cierto intervalo de temperatura como se representa a continuación.

Figura 8. Calor Específico Vs. Temperatura



Como es de esperarse a medida que la temperatura aumenta, el calor específico también; mediante una regresión lineal polinómica de tercer orden se obtuvo la ecuación para esta curva con una muy buena aproximación, esta expresión matemática permite conocer el valor del calor específico de la molécula en estudio a cualquier temperatura. Además, como se expuso anteriormente, las ecuaciones de calor específico, en su mayoría, son empíricas y presentan una serie de constantes, que bajo esta metodología pueden obtenerse con mayor precisión.

5. CONCLUSIONES

- Los datos obtenidos de entropía y calor específico para la molécula $C_7H_{16}O_3$, se corroboraron mediante la utilización del método de Grupos de Aditividad de Benson, Anexo 9. Comparando los cálculos teóricos con los resultados del método de Benson, se puede decir que mediante la metodología planteada y desarrollada en este trabajo es posible obtener, de forma confiable, los valores de entropía y calor específico para moléculas en fase gaseosa.
- Teniendo en cuenta la definición de calor específico, para la molécula $C_7H_{16}O_3$, la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una unidad de masa de esta sustancia en un grado, se expresa mediante una ecuación de tercer orden de la forma: $C_p = 5,3192 \cdot 10^{-8} T^3 - 1,9522 \cdot 10^{-4} T^2 + 2,6251 \cdot 10^{-1} T + 7,66660$.
- La metodología propuesta provee un método viable y práctico para estimar propiedades termoquímicas donde los datos experimentales son escasos y cuya obtención generaría procesos largos y engorrosos.
- Las posiciones estables preferidas por los grupos cuyos rotores forman enlaces Carbono-Carbono, son las denominadas conformaciones eclipsadas; mientras que los rotores con enlaces Carbono-Oxígeno, muestran preferencia por las conformaciones gauche.

6. BIBLIOGRAFIA

[1]. MORALES MEDINA, Giovanni. Introducción al Modelamiento Molecular en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2005. Pág. 38-49.

[2]. ERCOLANI, Gianfranco. Numerical of Energy Levels and Wave Functions for Hindered Internal Rotation. Journal of Chemical Education. Vol. 77. No. 11. November 2000.

[3]. MORALES, Giovanni. MARTINEZ, Ramiro. Thermochemical Properties and Contribution Groups for Ketene Dimers and Related Structures from Theoretical Calculations. J. Phys. Chem. A, Vol. 113, No. 30. June 2, 2009

[4]. Gaussian 03, Revision C.02,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A.

Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[5]. SOLOMONS GRAHAM, T. W. Química Orgánica. Editorial Limusa. Mexico. Pág.43, 102-103, 927-928.

[6]. S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics, 2nd Ed.", John Wiley & Sons, New York, 1976.

[7]. THORNTON MORRISON, Robert. NEILSON BOYD, Robert. Química Orgánica. Quinta Edición. Pearson Educación. Págs. 77; 147-148.

[8]. LEVINE, Ira N. Química Cuántica. 5ª Edición. PEARSON EDUCACION, S.A. Madrid, 2001, Pág. 303, 467, 546-549, 572, 603

[9]. SMITH, J.M. VAN NESS, H.C. ABBOTT, M.M. Introducción a la Termodinámica en **Ingeniería** Química. 5ª Edición. McGRAW-HILL. México. 1997. Pág. 49; 181.

ANEXOS

ANEXO A – OBTENCIÓN VALORES NECESARIOS PARA CALCULAR ENERGÍA POTENCIAL

La obtención de la energía potencial esta dado por una serie de pasos y operaciones matemáticas donde:

1. Se extraen los valores $ZPVE$ y $HF+ZPVE$, reportados por Gaussian, Tabla I.
2. Se realiza la operación $ZPVE-freq$; donde $freq$ es la sumatoria de las frecuencias presentes.
3. Se calcula la expresión $HF+(ZPVE-freq)*SF$, donde SF es un factor de corrección equivalente a 0.91844.
4. De los resultados obtenidos en el paso anterior, se selecciona aquel que presente el mayor valor absoluto, y este valor será restado a todos los resultados obtenidos del paso 3.

Zero-point correction=	0.248497 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.259419
Thermal correction to Enthalpy=	0.260363
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.211956
Sum of electronic and zero-point Energies=	-498.693421
Sum of electronic and thermal Energies=	-498.682499
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-498.681555
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-498.729962

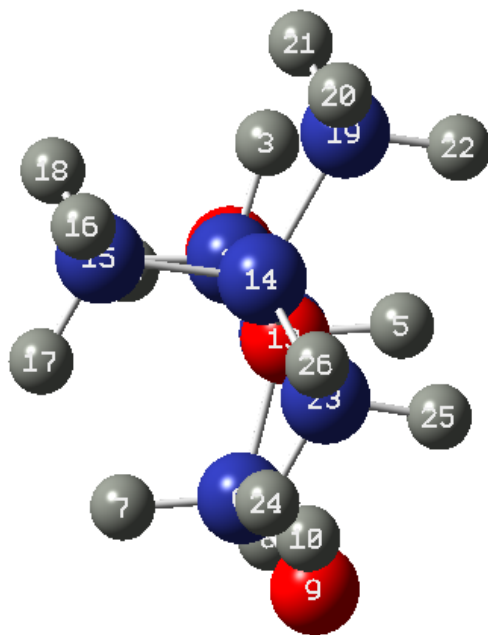
Tabla I. Valores de ZPVE Y HF+ZPVE, reportados por Gaussian

De esta tabla se utiliza el valor de “Zero-point correction” equivalente al $ZPVE^3$ y el de “Sum of electronic and zero-point Energies” que representa los valores de $HF+ZPVE$

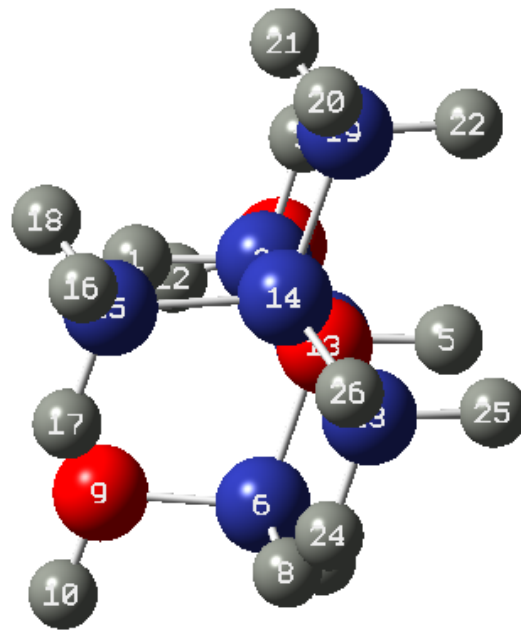
³ Debido a la aproximación de Born-Oppenheimer para el tratamiento de los núcleos atómicos, las energías resultantes corresponden a moléculas hipotéticas no vibrantes. Este resultado puede ser factible en la mecánica clásica, pero desde el punto de vista cuántico, las moléculas se encuentran en constante movimiento. Más aun en el punto de temperatura cero existe un movimiento residual denominado “ZPVE”, el cual debe ser adicionado a los resultados de los cálculos *ab initio* para obtener la energía correspondiente a la temperatura del cero absoluto.

ANEXO B - ISÓMEROS CONFORMACIONALES

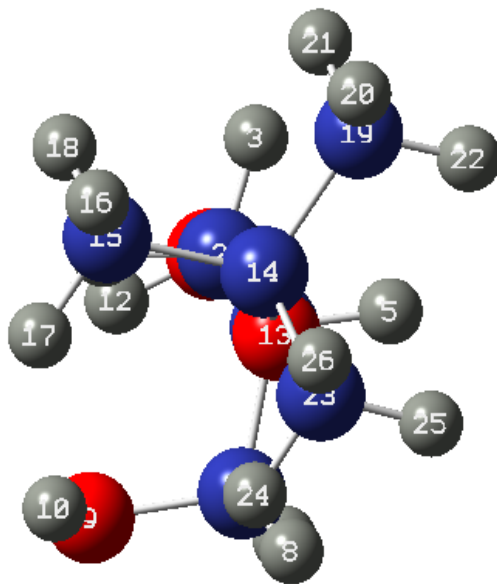
Molécula 1



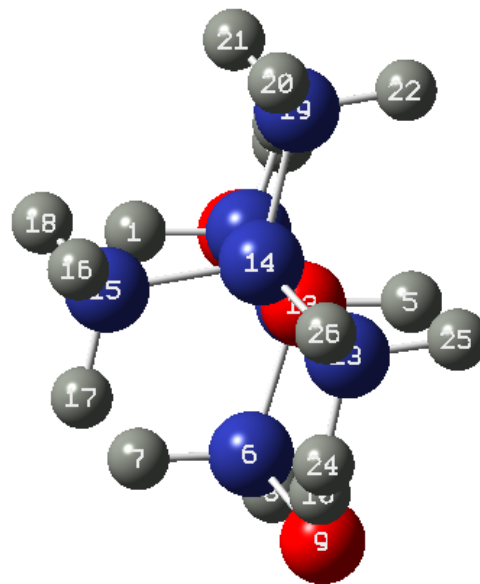
Molécula 2



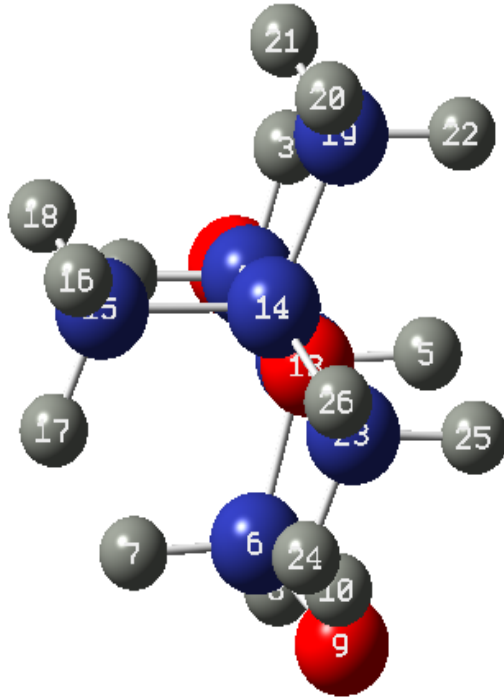
Molécula 3



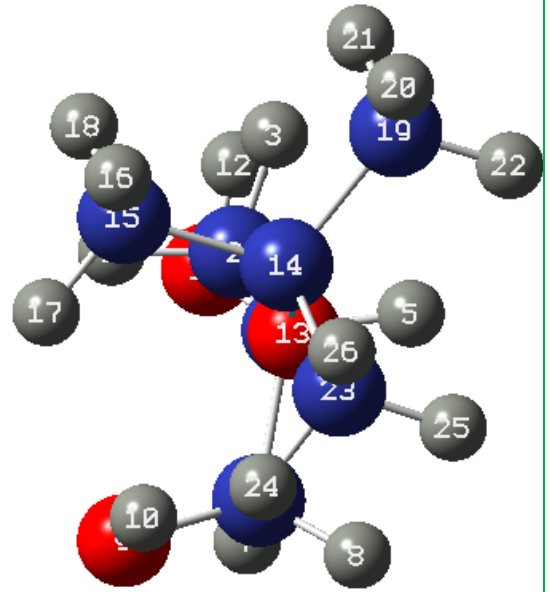
Molécula 4



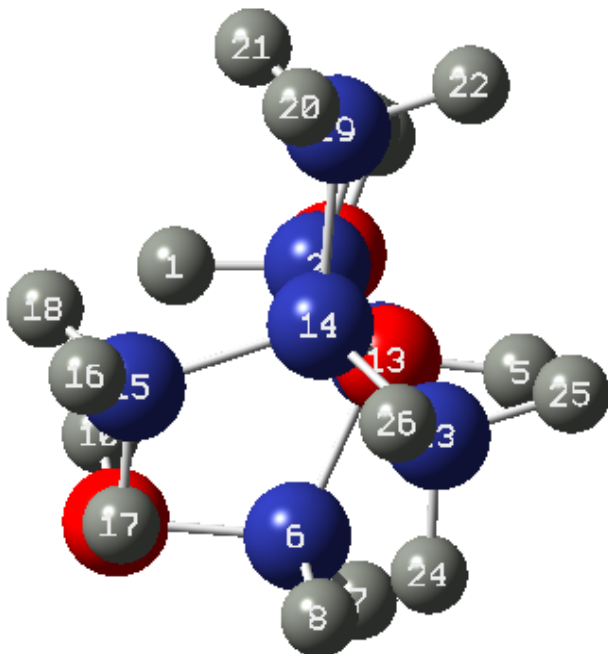
Molécula 5



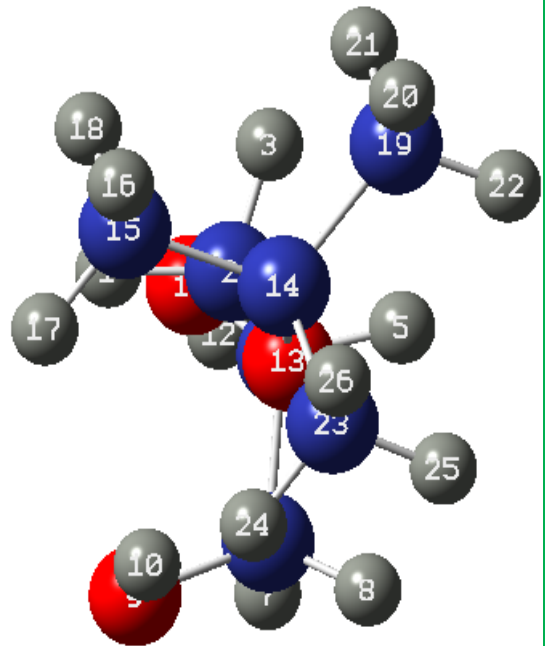
Molécula 6



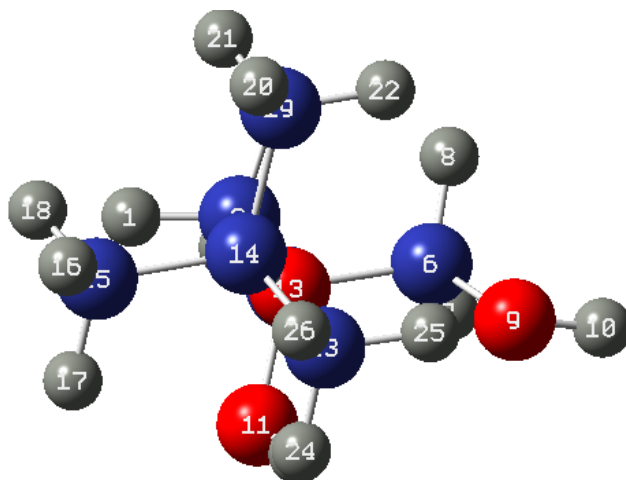
Molécula 7



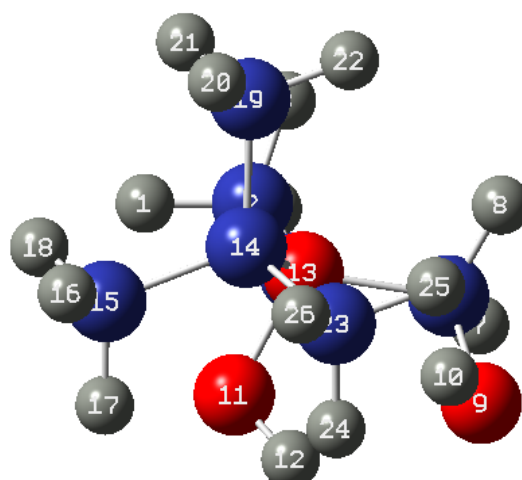
Molécula 8



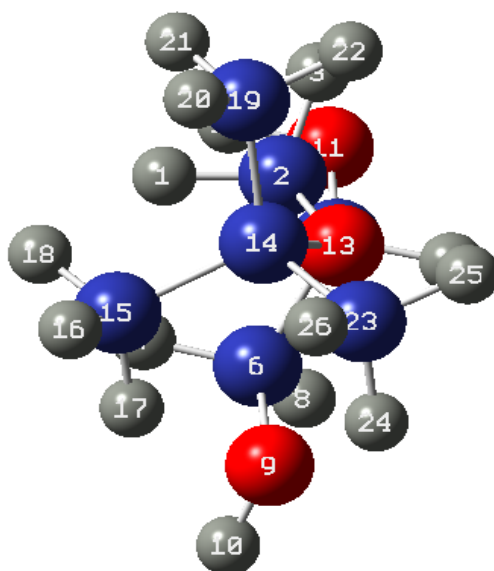
Molécula 9



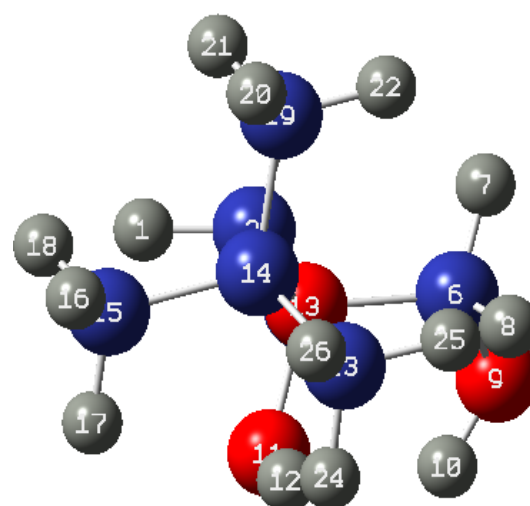
Molécula 10



Molécula 11



Molécula 12



ANEXO C – MATRIZ Z DEL CONFORMERO MÁS ESTABLE

Highlight	#	Symbol	NA	NB	NC
◦	1	H			
◦	2	C	1		
◦	3	H	2	1	
◦	4	C	2	1	3
D9	5	H	4	2	1
◦	6	C	4	2	1
D2	7	H	6	4	2
◦	8	H	6	4	2
◦	9	O	6	4	2
D1	10	H	9	6	4
◦	11	O	4	2	1
D8	12	H	11	4	2
◦	13	O	2	1	4
D7	14	C	13	2	1
D6	15	C	14	13	2
D4	16	H	15	14	13
◦	17	H	15	14	13
◦	18	H	15	14	13
◦	19	C	14	13	2
D5	20	H	19	14	13
◦	21	H	19	14	13
◦	22	H	19	14	13
◦	23	C	14	13	2
D3	24	H	23	14	13

Los valores de la columna **NA**, representan el átomo principal de cada grupo, en la columna **NB**, se reporta el átomo que acompaña al átomo principal para formar el enlace que da origen al rotor y las columnas **#** y **NC**, representan los demás átomos que conforman el grupo.

ANEXO D – FRECUENCIAS

	fi (degrees)	T.Freq (cm ⁻¹)								
	ROTOR D1	-180	12,4431	47,1433	89,4225	117,5206	184,3559	217,0323	234,1172	240,1288
-160			24,6598	52,3209	109,0638	112,5524	180,3324	229,8428	233,7731	282,8563
-140			27,9362	53,7004	105,3865	123,0719	178,852	230,2209	231,5847	283,4081
-120			30,477	57,2303	106,2009	138,3944	185,5878	231,5825	232,3798	283,9492
-100			31,3659	60,4569	116,7453	157,9273	220,6728	233,2582	237,2737	284,4308
-80		30,7763	59,8122	111,9424	149,0098	189,2262	234,6324	237,5633	284,2994	308,0616
-60		29,2251	57,1326	118,2712	146,5009	200,1908	235,1479	240,4833	283,8473	308,1495
-40		24,7114	50,2404	102,0728	132,4205	199,3151	235,3969	241,1605	281,8946	299,7568
-20			27,4647	69,2641	134,3819	186,7026	232,8856	240,9395	275,1359	291,3158
0			13,2988	66,5264	134,0575	167,6236	218,3963	243,1453	249,3535	286,9198
20			29,4913	60,3261	95,5506	160,0164	204,0624	240,4648	252,5785	282,8068
40		32,3883	55,3731	62,5526	127,3359	178,524	234,7926	248,1601	260,3331	288,1094
60		39,9561	51,9446	84,093	131,8258	178,5123	232,1605	245,4204	263,9723	288,3658
80		39,954	47,1438	81,0146	136,9248	176,5238	185,9167	234,9809	260,101	278,2998
100			38,0319	46,3251	80,4286	147,0394	175,2946	233,8713	257,6204	275,4909
120			34,1038	47,8662	78,1624	156,6331	172,1356	233,4793	254,7886	280,7916
140			34,5435	50,3495	81,5035	161,7432	172,6798	233,2771	253,6145	281,3312
160		36,1826	50,4098	81,1487	156,8414	172,5335	233,0121	250,7139	262,2868	278,157
180	12,4431	47,1433	89,4225	117,5206	184,3559	217,0323	234,1172	240,1288	279,9424	

	fi (degrees)	T.Freq (cm ⁻¹)								
	ROTOR D2	-180	30,5047	53,7713	112,7613	140,0698	198,6213	234,2389	241,6122	282,3287
-160		28,2847	60,2071	118,1913	147,8594	191,2454	235,4912	239,4334	284,9175	308,3984
-140		27,1839	50,206	64,306	134,8028	175,789	231,4825	238,8502	284,6617	306,6287
-120			24,3829	61,7692	130,7678	183,7475	223,6011	237,3966	246,5952	281,1336
-100			-6,84	79,2854	148,5027	172,0378	239,2336	244,108	291,558	303,8941
-80			69,7641	94,924	159,2713	181,3739	239,0155	244,4796	285,3951	296,9457
-60		12,3835	65,5905	103,4033	142,488	186,3224	230,9907	238,3139	280,6657	297,535
-40		15,0135	57,1703	85,735	128,0706	157,4067	230,7998	237,6741	286,9903	302,2242
-20			12,5645	59,8822	126,4787	149,7686	234,2717	238,0243	290,3666	303,2591
0			12,5792	60,8436	136,2063	155,7235	237,6838	240,9414	291,7597	303,6933
20			10,2967	63,208	148,7535	158,8091	238,4312	245,532	291,9063	303,8612
40		11,2735	53,625	107,0001	155,1359	167,47	237,7171	243,0567	284,6142	294,1803
60		17,4084	47,1587	117,6415	153,8296	186,6934	232,2228	240,0615	283,7544	289,9528
80		26,1766	42,7711	106,4915	145,0904	165,2138	228,2103	242,4338	266,0267	285,6115
100			31,8688	62,3586	138,8191	146,8142	230,1151	233,1715	245,89	287,0961
120			34,1977	70,2503	144,0172	156,1356	226,9843	235,5712	252,4968	291,2601
140			23,5352	66,5817	149,3068	184,4272	230,7589	240,3016	285,2621	305,0785
160			34,4832	68,8223	132,2529	185,6861	234,0753	238,9608	282,7429	303,2539
180	30,5047	53,7713	112,7613	140,0698	198,6213	234,2389	241,6122	282,3287	306,6049	

	fi (degrees)	T.Freq (cm ⁻¹)								
	ROTOR D3	-180	29,3063	57,1691	117,9436	146,951	199,83	235,2982	240,3511	283,4697
-160		30,8189	59,844	122,9326	149,929	201,0244	216,7887	241,3788	269,3671	301,1946
-140			29,5406	60,325	126,1525	152,0304	204,0592	241,3944	278,8355	307,3011
-120			24,8554	56,3274	123,2341	153,1418	204,5354	243,1926	289,7723	309,8822
-100			24,6656	53,9334	116,4014	154,3984	203,4797	242,9988	284,773	307,5802
-80		26,5799	54,7807	113,5556	150,4162	198,7939	209,0338	241,8458	271,3671	295,0126
-60		29,3279	57,1931	117,8471	146,9843	199,8181	235,2327	240,3407	283,4865	308,2015
-40		29,3731	58,781	123,8906	149,1492	200,7659	213,7051	241,6371	268,2043	301,0703
-20			26,6852	58,8031	126,495	151,9523	204,4644	241,8675	277,9609	307,4648
0			24,7117	56,1965	123,0412	153,3008	204,5807	243,2336	289,7711	309,9822

	fi (degrees)	T.Freq (cm ⁻¹)								
	ROTOR D4	-180	31,6709	59,1981	120,217	152,2998	201,6131	231,1909	242,1365	284,0688
-160		28,8975	59,9754	113,6747	134,0077	167,2192	208,2177	243,4422	276,9306	311,5346
-140			37,7613	63,8433	121,3917	173,738	213,5991	239,8409	289,7783	314,2119
-120			48,1351	63,6512	120,0274	174,1679	214,9295	235,2826	290,6128	315,451
-100		28,4035	58,1376	86,4987	119,238	164,8389	208,6538	234,012	275,9471	314,1526
-80		32,1926	54,4269	117,9942	146,8906	199,4711	228,3772	240,4974	272,1712	306,936
-60		30,3605	59,2291	120,0208	152,5947	201,7434	229,998	242,0764	283,3776	309,6938
-40		28,8906	59,5797	112,397	132,6214	167,7931	208,8287	243,0845	275,8878	312,0362
-20			39,6483	63,3501	121,197	173,846	213,8631	239,6997	289,0551	314,3942
0			46,5203	64,2183	120,1779	174,3692	214,9065	235,5673	290,9495	315,381

	fi (degrees)	T.Freq (cm ⁻¹)								
	ROTOR D5	-180	30,6604	55,5267	114,5579	147,0821	199,9094	236,8834	241,0632	280,1822
-160		24,2699	60,2803	125,3087	147,6122	199,3943	231,9089	243,7306	271,459	302,8073
-140			57,081	66,7539	130,8692	162,7537	196,9001	235,6609	276,3691	306,9829
-120			35,8178	63,0502	130,0386	171,1995	198,1278	240,0871	297,9312	307,1962
-100			14,9343	61,093	110,175	158,2597	208,9232	242,9145	276,3726	312,0351
-80		23,7886	54,6839	108,6729	146,605	173,26	208,8412	243,6304	259,7896	300,3922
-60		29,9828	55,787	114,8413	147,0195	199,9067	236,2057	240,8688	280,0168	306,266
-40		23,1448	60,3283	125,8601	147,7305	199,24	231,0028	244,2032	269,2081	302,5175
-20			38,8337	63,1727	130,8125	163,059	197,0096	236,3326	278,2043	307,0059
0			33,9923	63,3544	130,0489	171,4214	198,2079	240,6377	298,6825	307,1065

	fi (degrees)	T.Freq (cm ⁻¹)								
	ROTOR D6	-180	15,7365	57,1572	119,7307	141,4417	197,5616	234,1172	247,1771	285,3172
-160		39,7053	58,7714	126,7366	146,7929	198,6013	229,0004	248,0291	290,1407	308,118
-140			54,1732	99,5187	133,0962	193,7808	242,5841	257,6125	298,8303	305,1064
-120			49,4707	86,2278	133,3952	194,8924	246,2358	261,0593	301,0611	307,2315
-100			53,6124	104,9069	133,0027	195,3891	245,4748	255,4998	300,3283	307,5427
-80		28,7733	60,3445	130,4854	144,0409	195,0298	233,6611	251,5184	294,5791	307,1038
-60		19,5136	56,8686	118,0558	142,9398	198,0937	234,0698	245,7036	283,619	306,2062
-40		39,4084	57,9766	127,7192	144,9569	198,0139	229,5476	249,3314	292,6756	307,6914
-20			52,257	98,6257	133,466	193,7414	242,5754	258,2571	300,5338	305,3152
0			49,4827	85,9716	133,3969	194,8356	245,9958	261,1438	300,9155	307,0783

	fi (degrees)	T.Freq (cm ⁻¹)								
			-180	74,2469	99,4152	113,4123	171,0789	194,6923	206,248	217,6523
	-160	39,8856	56,8168	105,2477	158,0293	216,7588	237,9801	265,798	297,876	313,1528
	-140	53,1539	78,715	123,4003	174,271	222,129	239,4212	252,4889	291,6346	311,7632
	-120	62,3261	89,2469	99,1806	187,1667	213,2373	236,5313	248,6175	292,154	310,837
	-100	44,7265	60,707	105,221	189,9124	198,1685	235,0128	243,9907	288,9197	298,5653
	-80	34,1736	59,1399	113,4122	174,9491	191,243	236,2335	243,9605	289,3575	304,0673
	-60	10,5676	60,714	128,7205	138,9466	194,0489	240,3424	243,8174	289,751	305,5345
	-40		46,6228	79,5549	132,51	153,1058	201,601	234,1621	254,7095	299,2184
	-20	26,6547	55,9695	100,5682	161,5814	205,2292	233,0849	237,9743	275,2468	302,1227
ROTOR D7	0	34,2967	86,0794	96,8363	171,5846	209,1083	233,829	242,0482	284,966	302,5068
	20	36,263	83,751	128,6306	175,0618	207,8322	234,622	249,179	294,3746	308,8032
	40	35,9342	95,6556	132,8214	177,0441	202,7639	237,6071	252,017	287,5548	310,7138
	60	69,8655	111,733	118,7243	141,6996	194,2086	243,2948	247,9323	282,2606	318,0743
	80	46,2641	104,1616	113,2341	119,2006	192,0328	220,4527	236,8575	269,2393	307,4849
	100		73,0684	120,5099	157,2884	175,0746	214,3706	230,362	247,787	269,5385
	120		42,794	101,8886	115,0238	180,5807	203,1069	227,1164	257,2688	294,7072
	140		89,0563	122,8482	138,2596	160,2343	208,4705	241,1112	270,8919	289,2617
	160		81,7446	127,8432	141,1684	165,8219	209,849	235,7381	269,4163	282,2666
	180	74,2469	99,4152	113,4123	171,0789	194,6923	206,248	217,6523	267,967	295,6424

	fi (degrees)	T.Freq (cm ⁻¹)								
			-180	25,2018	52,4414	108,3761	127,9118	183,5053	232,8773	236,4503
	-160	23,8271	30,3379	57,3503	114,486	161,2034	193,5932	233,9883	241,3724	280,8925
	-140		27,1563	54,4197	113,4059	147,8172	190,6836	233,9772	240,7437	280,8689
	-120	27,6309	54,3706	93,0586	115,7635	163,9176	193,8559	234,6555	240,7011	281,9522
	-100	29,4921	56,0707	117,4914	151,1596	196,1939	234,5643	239,9767	283,4109	308,0323
	-80	29,1122	57,8174	117,832	142,1612	200,5189	235,1037	240,3339	283,6564	304,041
	-60	27,5743	59,7973	115,5269	134,0759	195,9559	234,4859	240,7437	278,6976	291,4968
	-40	24,927	65,2479	119,5381	132,6951	189,3856	235,0481	241,1856	275,6366	289,4823
	-20		23,317	66,7583	128,6491	141,0396	182,3944	238,6031	244,6653	287,737
ROTOR D8	0		15,1101	64,4603	112,4987	137,1363	174,1663	239,2695	243,575	289,4365
	20		14,0978	64,5763	114,8913	135,5884	170,7498	238,8802	242,1305	289,7342
	40	15,5666	54,4512	97,4282	127,343	165,0913	197,7136	238,408	240,8286	288,6804
	60	22,399	59,452	117,6631	134,4435	176,1303	236,5554	240,3591	280,4282	289,2552
	80	22,4301	56,316	113,4783	141,1283	178,0616	191,0648	234,8988	241,5898	283,663
	100		23,583	52,6849	113,3683	144,2608	185,849	233,2777	241,2615	280,8582
	120		24,4821	50,2882	111,9441	143,414	185,2108	232,2907	240,6716	279,9805
	140		24,9379	50,5358	111,8661	141,4049	183,9171	232,2798	239,9473	280,4596
	160	24,8113	50,2587	106,4633	125,5262	175,6797	202,4014	233,1009	241,1026	280,9473
	180	25,2018	52,4414	108,3761	127,9118	183,5053	232,8773	236,4503	261,227	281,9342

	fi (degrees)	T.Freq (cm ⁻¹)								
ROTOR D9	-180	23,6805	45,7266	100,7929	136,0924	200,9553	234,8856	249,3106	282,6277	297,7016
	-160	11,4243	47,2288	110,6996	139,4321	173,0183	237,2743	253,9045	265,3725	295,942
	-140		18,151	96,2955	123,6324	168,2916	236,0316	251,9634	265,4072	284,3248
	-120		21,5057	81,1863	117,4668	172,5717	233,378	260,1045	265,1343	274,576
	-100		28,0423	82,8556	118,2924	168,7836	230,0397	256,3346	269,6481	275,2696
	-80	26,1545	43,3444	88,1258	128,436	179,7142	231,2301	256,5647	268,9934	279,0364
	-60	25,442	51,0071	89,0586	138,2806	181,4742	233,9258	258,0017	263,5703	269,1503
	-40	13,4864	45,3954	107,2388	119,0951	154,6425	227,3316	234,1396	258,8048	266,0447
	-20		25,1975	81,3008	114,5035	144,2403	185,2226	230,5114	237,7192	263,4287
	0		22,6071	81,115	144,5422	165,7031	206,4548	233,0897	257,3497	281,8894
	20		24,6108	86,3116	148,2553	184,0085	224,4928	248,161	265,7768	284,5918
	40	29,1721	49,8249	107,4149	134,3533	197,2106	229,6268	245,5489	277,3777	292,9516
	60	30,1563	56,1576	116,5809	143,8262	201,6055	234,3815	239,4875	282,8204	307,3306
	80	24,9583	57,0229	118,6583	148,4288	195,4777	237,2041	244,4102	286,0889	309,1372
	100		20,0982	100,0745	135,6652	201,774	240,4687	249,3613	287,7379	304,6681
	120		32,511	92,5379	135,4772	191,4475	236,4113	244,5204	283,6371	299,4517
	140		42,2506	102,5646	135,1157	168,7009	232,3869	236,797	282,3463	298,8879
160	29,4315	44,9665	94,3299	142,1398	184,5551	230,9718	243,4147	282,2039	300,9594	
180	23,6805	45,7266	100,7929	136,0924	200,9553	234,8856	249,3106	282,6277	297,7016	

ANEXO E - ENERGÍA VIBRACIONAL DEL PUNTO CERO Y VARIACIONES

	fi (degrees)	ZPVE (Hr)	ZPVE-freq	HF+ZPVE (Hr)	HF+(ZPVE-freq)*SF
ROTOR D1	-180	0,248342	0,245102208	-498,698093	-498,7213233
	-160	0,246942	0,244150333	-498,690562	-498,7132666
	-140	0,247093	0,244281378	-498,690626	-498,7133612
	-120	0,247259	0,244375294	-498,692075	-498,71489
	-100	0,247485	0,244427404	-498,69483	-498,7178231
	-80	0,248359	0,244701808	-498,697045	-498,7206601
	-60	0,248588	0,244899768	-498,698081	-498,7217433
	-40	0,248296	0,244726186	-498,696821	-498,7203507
	-20	0,247732	0,24441023	-498,694671	-498,7179269
	0	0,247528	0,244385679	-498,69307	-498,7161444
	20	0,247394	0,244374755	-498,692743	-498,7156934
	40	0,247693	0,244304072	-498,693037	-498,7163514
	60	0,247927	0,244472731	-498,693108	-498,7165015
	80	0,247626	0,244343485	-498,692362	-498,7155732
	100	0,24717	0,244312948	-498,691329	-498,7141122
	120	0,247133	0,244267158	-498,690641	-498,7134293
	140	0,247087	0,244195912	-498,690979	-498,7137867
	160	0,247603	0,24413726	-498,690958	-498,7143356
	180	0,248342	0,245102208	-498,698093	-498,7213233

	fi (degrees)	ZPVE (Hr)	ZPVE-freq	HF+ZPVE (Hr)	HF+(ZPVE-freq)*SF
ROTOR D2	-180	0,248478	0,244831767	-498,697069	-498,7206837
	-160	0,248576	0,244898977	-498,697569	-498,72122
	-140	0,24822	0,244771061	-498,692773	-498,7161855
	-120	0,247911	0,244745731	-498,687866	-498,7109927
	-100	0,248144	0,244791043	-498,690906	-498,7142241
	-80	0,24834	0,244760617	-498,695655	-498,7191971
	-60	0,24818	0,244631318	-498,697648	-498,7211488
	-40	0,247905	0,244485282	-498,695733	-498,7190929
	-20	0,247645	0,244422272	-498,691898	-498,7150558
	0	0,24771	0,244430739	-498,689504	-498,712719
	20	0,247727	0,244399061	-498,691173	-498,7144341
	40	0,247879	0,244338566	-498,694404	-498,7178727
	60	0,247828	0,24425419	-498,695501	-498,7189962
	80	0,247726	0,244290469	-498,69304	-498,7163999
	100	0,247533	0,244397941	-498,688373	-498,7114412
	120	0,247619	0,244404707	-498,684168	-498,7073159
	140	0,248142	0,244758351	-498,690769	-498,7141151
	160	0,247796	0,244423684	-498,692036	-498,7153435
	180	0,248478	0,244831767	-498,697069	-498,7206837

	fi (degrees)	ZPVE (Hr)	ZPVE-freq	HF+ZPVE (Hr)	HF+(ZPVE-freq)*SF
ROTOR D3	-180	0,248585	0,244897685	-498,698085	-498,7217462
	-160	0,248548	0,24491825	-498,696743	-498,7203483
	-140	0,248205	0,245016392	-498,693663	-498,7168351
	-120	0,248308	0,245107312	-498,691369	-498,7145606
	-100	0,248198	0,245035382	-498,693252	-498,7163997
	-80	0,248496	0,244938906	-498,696461	-498,7199953
	-60	0,248585	0,244897945	-498,698084	-498,7217449
	-40	0,248531	0,244916517	-498,696702	-498,7202919
	-20	0,248202	0,245022381	-498,693541	-498,7167046
0	0,248308	0,245107593	-498,691364	-498,7145554	

	fi (degrees)	ZPVE (Hr)	ZPVE-freq	HF+ZPVE (Hr)	HF+(ZPVE-freq)*SF
ROTOR D4	-180	0,248615	0,24489722	-498,697876	-498,7215676
	-160	0,248501	0,244983742	-498,696096	-498,7195941
	-140	0,248446	0,245133173	-498,693751	-498,7170569
	-120	0,248497	0,245165736	-498,693421	-498,716748
	-100	0,248421	0,245026803	-498,695714	-498,7190926
	-80	0,248561	0,244918312	-498,697735	-498,7213532
	-60	0,248612	0,244900654	-498,69787	-498,7215554
	-40	0,248497	0,244986077	-498,696127	-498,719619
	-20	0,248448	0,245133148	-498,693807	-498,7171149
0	0,248499	0,245168118	-498,693374	-498,7167008	

	fi (degrees)	ZPVE (Hr)	ZPVE-freq	HF+ZPVE (Hr)	HF+(ZPVE-freq)*SF
ROTOR D5	-180	0,248576	0,244905142	-498,697901	-498,7215463
	-160	0,248573	0,24491251	-498,697437	-498,7210726
	-140	0,248283	0,245017545	-498,694803	-498,7180521
	-120	0,248424	0,245135586	-498,692005	-498,7152867
	-100	0,248248	0,245093408	-498,692471	-498,7156154
	-80	0,248446	0,244983955	-498,695656	-498,7190989
	-60	0,248576	0,244906116	-498,69792	-498,7215644
	-40	0,248566	0,244913566	-498,697356	-498,7209836
	-20	0,248247	0,245024694	-498,694629	-498,7178355
0	0,248429	0,245140579	-498,69193	-498,7152121	

	fi (degrees)	ZPVE (Hr)	ZPVE-freq	HF+ZPVE (Hr)	HF+(ZPVE-freq)*SF
ROTOR D6	-180	0,248562	0,244909458	-498,697976	-498,7216034
	-160	0,248644	0,244894378	-498,697523	-498,7212462
	-140	0,24847	0,244859787	-498,695197	-498,718778
	-120	0,248432	0,24483347	-498,693876	-498,7174431
	-100	0,248526	0,244890603	-498,69523	-498,7188387
	-80	0,248671	0,244922197	-498,697109	-498,7208337
	-60	0,248564	0,244907386	-498,698023	-498,7216543
	-40	0,248642	0,244889131	-498,697425	-498,721151
	-20	0,248462	0,244851629	-498,69518	-498,7187605
0	0,248428	0,244831187	-498,693874	-498,7174392	

ROTOR D7	fi (degrees)	ZPVE (Hr)	ZPVE-freq	HF+ZPVE (Hr)	HF+(ZPVE-freq)*SF
	-180	0,248025	0,244288	-498,675992	-498,6996531
	-160	0,248576	0,244722381	-498,689211	-498,7130242
	-140	0,249147	0,245167098	-498,681694	-498,7056697
	-120	0,248906	0,244943594	-498,689352	-498,713292
	-100	0,248647	0,244853345	-498,693984	-498,7177479
	-80	0,248629	0,244877918	-498,696587	-498,7203103
	-60	0,248585	0,244911589	-498,697749	-498,7213974
	-40	0,246451	0,243258187	-498,700201	-498,723234
	-20	0,248536	0,244894509	-498,697479	-498,7210941
	0	0,248692	0,244907386	-498,69596	-498,7197193
	20	0,248901	0,244985934	-498,692972	-498,7168681
	40	0,249101	0,245154963	-498,687738	-498,7116789
	60	0,248848	0,244911803	-498,682148	-498,7060592
	80	0,248332	0,244666598	-498,673268	-498,6968884
	100	0,24738	0,243990092	-498,664388	-498,6876777
	120	0,247679	0,244438341	-498,657788	-498,680965
140	0,247574	0,244110885	-498,662774	-498,6861468	
160	0,247585	0,244136204	-498,667074	-498,6904345	
180	0,248025	0,244288	-498,675992	-498,6996531	

ROTOR D8	fi (degrees)	ZPVE (Hr)	ZPVE-freq	HF+ZPVE (Hr)	HF+(ZPVE-freq)*SF
	-180	0,247747	0,244307141	-498,693161	-498,7165265
	-160	0,247515	0,244468977	-498,694535	-498,7175199
	-140	0,247594	0,24465728	-498,695591	-498,718482
	-120	0,247974	0,244771114	-498,696889	-498,7200554
	-100	0,248564	0,244881593	-498,697821	-498,721476
	-80	0,248513	0,244843841	-498,69802	-498,7216586
	-60	0,24827	0,244674249	-498,697002	-498,7205534
	-40	0,248052	0,244468113	-498,695033	-498,7185557
	-20	0,247317	0,244325396	-498,692975	-498,7158938
	0	0,247094	0,244187853	-498,690875	-498,7136971
	20	0,246975	0,244080253	-498,690136	-498,7129379
	40	0,2473	0,244052451	-498,690041	-498,7131935
	60	0,247628	0,244081613	-498,689869	-498,7133227
	80	0,247443	0,244110886	-498,689471	-498,7127128
	100	0,247059	0,244154013	-498,688977	-498,7117952
	120	0,247068	0,244178644	-498,688896	-498,7117006
140	0,247063	0,244180327	-498,690161	-498,712959	
160	0,247485	0,244203779	-498,691711	-498,7149095	
180	0,247747	0,244307141	-498,693161	-498,7165265	

	fi (degrees)	ZPVE (Hr)	ZPVE-freq	HF+ZPVE (Hr)	HF+(ZPVE-freq)*SF
ROTOR D9	-180	0,247847	0,244266241	-498,695375	-498,7188781
	-160	0,247624	0,24412862	-498,693084	-498,7164905
	-140	0,24741	0,244120108	-498,689034	-498,7122343
	-120	0,247401	0,244152511	-498,686345	-498,7095066
	-100	0,247369	0,244112897	-498,687568	-498,710734
	-80	0,247425	0,244004109	-498,689583	-498,7129049
	-60	0,247352	0,243912175	-498,689169	-498,7125023
	-40	0,247174	0,243924929	-498,685986	-498,7091296
	-20	0,246846	0,24392511	-498,682908	-498,7057234
	0	0,247203	0,244030083	-498,683586	-498,706662
	20	0,247625	0,244284735	-498,689136	-498,7124001
	40	0,248183	0,244621133	-498,695031	-498,7185442
	60	0,248522	0,244848809	-498,697979	-498,7216221
	80	0,248681	0,244987214	-498,696994	-498,7206689
	100	0,248585	0,245076972	-498,693634	-498,7171305
	120	0,248548	0,245094315	-498,691634	-498,7150776
	140	0,248356	0,244940917	-498,693245	-498,7166375
	160	0,24817	0,244632072	-498,695176	-498,7186661
180	0,247847	0,244266241	-498,695375	-498,7188781	

ANEXO F – ENERGÍA POTENCIAL

	fi (degrees)	V (Hr)	V (Kcal/mol)	V (KJ/mol)
ROTOR D1	-180	0,000419929	0,263509462	1,10252359
	-160	0,008476689	5,319207187	22,2555629
	-140	0,008382046	5,259817795	22,0070777
	-120	0,006853303	4,300515853	17,9933583
	-100	0,003920162	2,459941083	10,2923935
	-80	0,001083186	0,679709805	2,84390583
	-60	0	0	0
	-40	0,001392575	0,873855016	3,65620939
	-20	0,003816389	2,3948222	10,0199361
	0	0,00559884	3,513328004	14,6997644
	20	0,006049807	3,796314436	15,8837796
	40	0,005391889	3,383464345	14,1564148
	60	0,005241792	3,289276713	13,7623338
	80	0,006170087	3,871791326	16,1995749
	100	0,007631041	4,788554727	20,0353113
	120	0,008313986	5,217109272	21,8283852
	140	0,007956551	4,992815158	20,8899386
	160	0,007407682	4,64839461	19,448883
180	0,000419929	0,263509462	1,10252359	

	fi (degrees)	V (Hr)	V (Kcal/mol)	V (KJ/mol)
ROTOR D2	-180	0,000536272	0,336515869	1,4079824
	-160	0	0	0
	-140	0,005034517	3,159209891	13,2181342
	-120	0,010227253	6,417703627	26,851672
	-100	0,006995869	4,389977951	18,3676677
	-80	0,002022925	1,269405631	5,31119316
	-60	7,11716E-05	0,044660875	0,1868611
	-40	0,002127046	1,334742518	5,5845627
	-20	0,006164175	3,868081507	16,184053
	0	0,008500952	5,334432148	22,3192641
	20	0,006785857	4,258193294	17,8162807
	40	0,003347296	2,100461643	8,78833152
	60	0,002223802	1,395457854	5,83859566
	80	0,004820122	3,024674492	12,6552381
	100	0,009778829	6,136312701	25,6743323
	120	0,013904043	8,724925771	36,5050894
	140	0,007104843	4,45836025	18,6537793
	160	0,005876472	3,687544789	15,4286874
180	0,000536272	0,336515869	1,4079824	

	fi (degrees)	V (Hr)	V (Kcal/mol)	V (KJ/mol)
ROTOR D3	-180	0	0	0
	-160	0,001397887	0,877188071	3,67015489
	-140	0,004911025	3,081717294	12,8939052
	-120	0,00718553	4,508991671	18,8656211
	-100	0,005346466	3,354960848	14,0371562
	-80	0,001750859	1,098681306	4,59688258
	-60	1,23853E-06	0,000777189	0,00325176
	-40	0,001454295	0,912584941	3,81825539
	-20	0,005041525	3,163607397	13,2365334
	0	0,007190788	4,512291242	18,8794266

	fi (degrees)	V (Hr)	V (Kcal/mol)	V (KJ/mol)
ROTOR D4	-180	0	0	0
	-160	0,001973466	1,238369337	5,18133731
	-140	0,004510709	2,830515156	11,8428754
	-120	0,004819616	3,02435738	12,6539113
	-100	0,002475014	1,553096055	6,49815389
	-80	0,000214372	0,134520387	0,5628333
	-60	1,21545E-05	0,007627098	0,03191178
	-40	0,00194861	1,222772106	5,11607849
	-20	0,004452686	2,794105001	11,6905353
	0	0,004866804	3,053967914	12,7778018

	fi (degrees)	V (Hr)	V (Kcal/mol)	V (KJ/mol)
ROTOR D5	-180	1,81047E-05	0,011360868	0,04753387
	-160	0,000491872	0,308654792	1,29141165
	-140	0,00351234	2,20402872	9,22165616
	-120	0,006277754	3,939353718	16,482256
	-100	0,005949016	3,73306718	15,6191531
	-80	0,00246549	1,547119805	6,47314926
	-60	0	0	0
	-40	0,000580842	0,36448391	1,52500068
	-20	0,003728907	2,339926341	9,79025181
	0	0,00635234	3,986156868	16,6780803

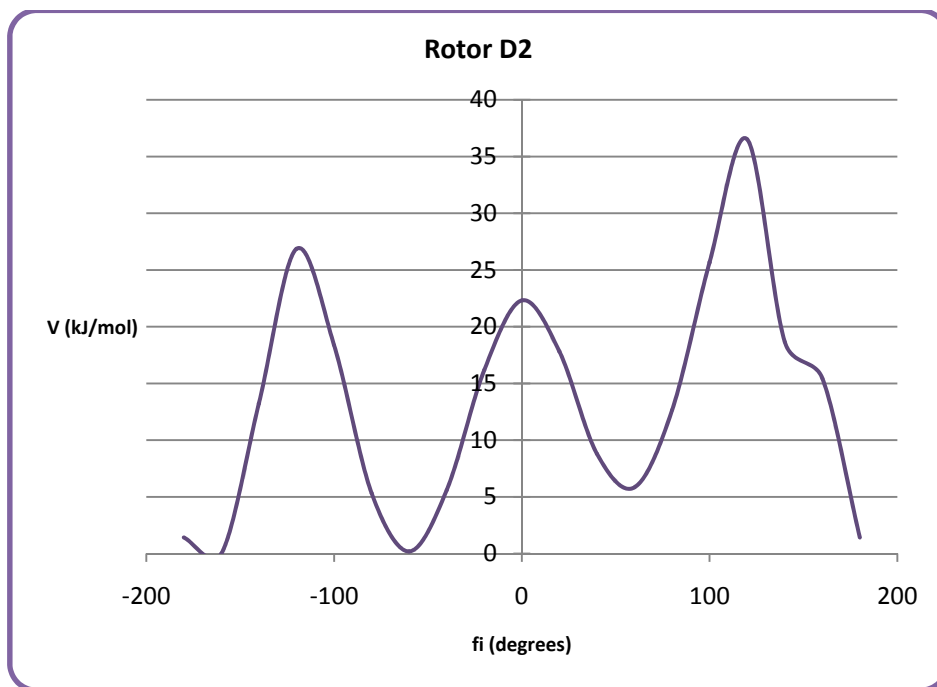
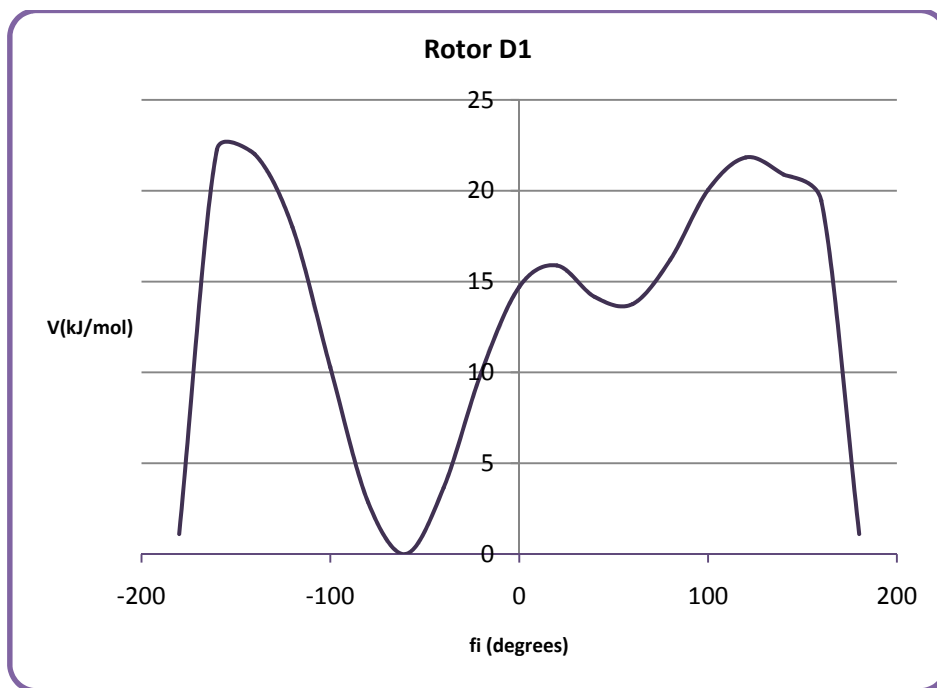
	fi (degrees)	V (Hr)	V (Kcal/mol)	V (KJ/mol)
ROTOR D6	-180	5,09038E-05	0,031942667	0,13364812
	-160	0,000408053	0,256057612	1,07134505
	-140	0,002876284	1,804896706	7,55168782
	-120	0,004211113	2,642515709	11,0562857
	-100	0,002815586	1,766808525	7,39232687
	-80	0,000820603	0,514936783	2,1544955
	-60	0	0	0
	-40	0,000503234	0,315784567	1,32124263
	-20	0,002893791	1,815882693	7,59765319
	0	0,004215016	2,644964906	11,0665332

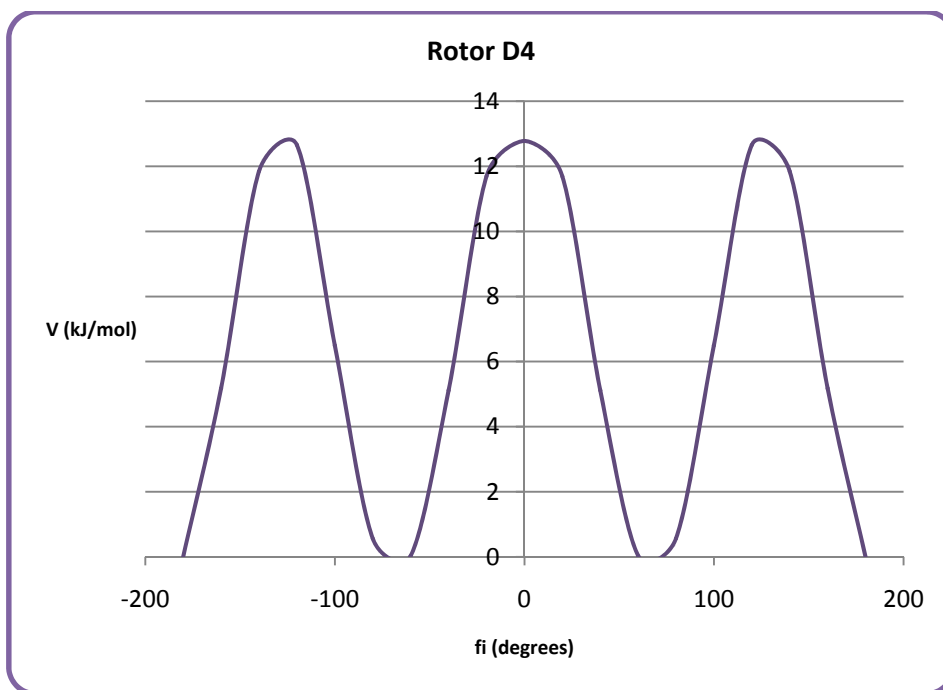
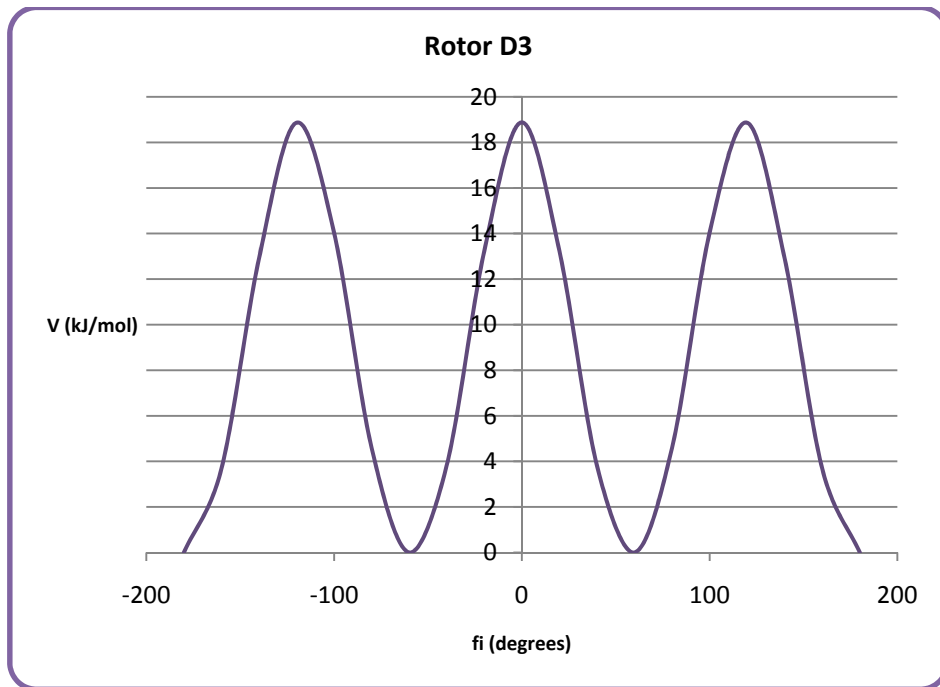
	fi (degrees)	V (H(Hr))	V (Kcal/mol)	V (KJ/mol)
ROTOR D7	-180	0,023580821	14,79720122	61,9114899
	-160	0,010209774	6,406735554	26,8057816
	-140	0,01756422	11,02172375	46,1148922
	-120	0,009941945	6,23866974	26,1025942
	-100	0,005486057	3,442555654	14,4036529
	-80	0,002923626	1,834604326	7,6759845
	-60	0,001836551	1,152453805	4,82186672
	-40	0	0	0
	-20	0,002139863	1,342785672	5,61821525
	0	0,003514691	2,205503482	9,22782657
	20	0,006365832	3,994623069	16,7135029
	40	0,011555075	7,250925221	30,3378711
	60	0,017174747	10,7773252	45,0923286
	80	0,02634554	16,53209009	69,1702649
	100	0,035556211	22,31187773	93,3528964
	120	0,042268901	26,52415796	110,977077
	140	0,037087152	23,27255846	97,3723846
	160	0,032799406	20,58195532	86,1149011
180	0,023580821	14,79720122	61,9114899	

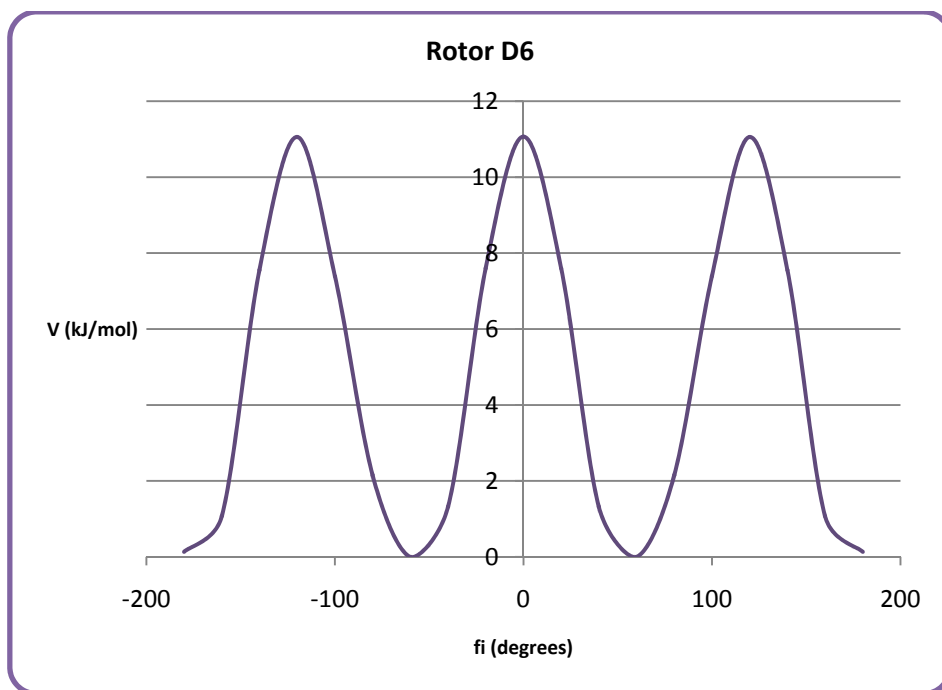
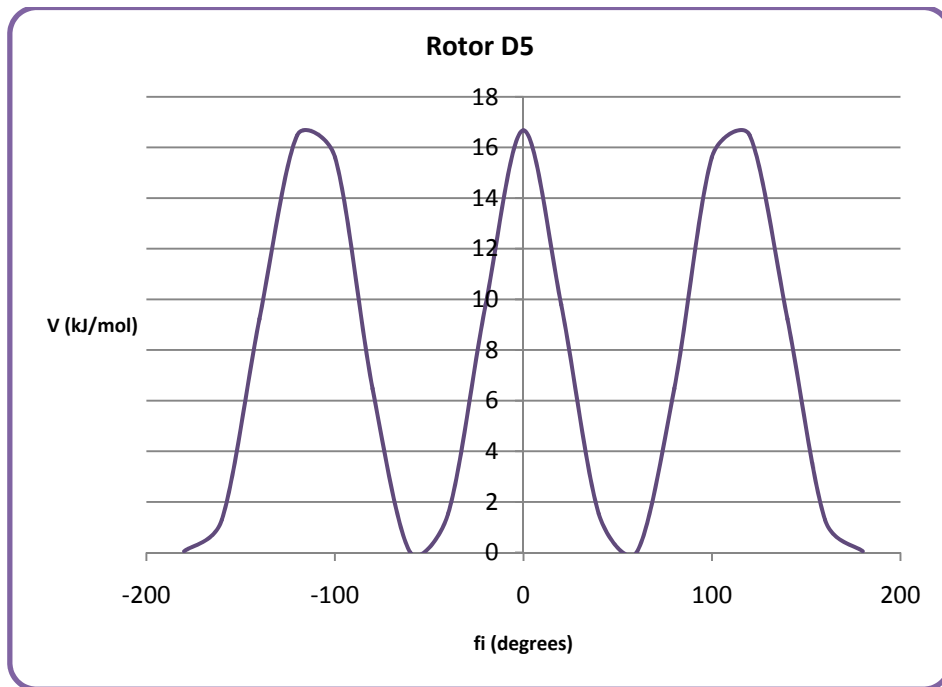
	fi (degrees)	V (H(Hr))	V (Kcal/mol)	V (KJ/mol)
ROTOR D8	-180	0,005132074	3,220427702	13,4742695
	-160	0,00413871	2,597082107	10,8661915
	-140	0,003176655	1,993383074	8,34031478
	-120	0,001603205	1,006027415	4,2092187
	-100	0,000182673	0,11462911	0,47960819
	-80	0	0	0
	-60	0,00110524	0,693549071	2,90180931
	-40	0,003102917	1,947111416	8,14671416
	-20	0,00576484	3,617494729	15,1355979
	0	0,007961514	4,99592996	20,902971
	20	0,008720691	5,472320627	22,8961895
	40	0,008465156	5,311970139	22,2252831
	60	0,00833594	5,230885488	21,8860249
	80	0,008945825	5,613594753	23,4872804
	100	0,009863435	6,189403928	25,896466
	120	0,009958057	6,24878047	26,1448975
	140	0,008699603	5,459087832	22,8408235
	160	0,006749141	4,235153758	17,7198833
180	0,005132074	3,220427702	13,4742695	

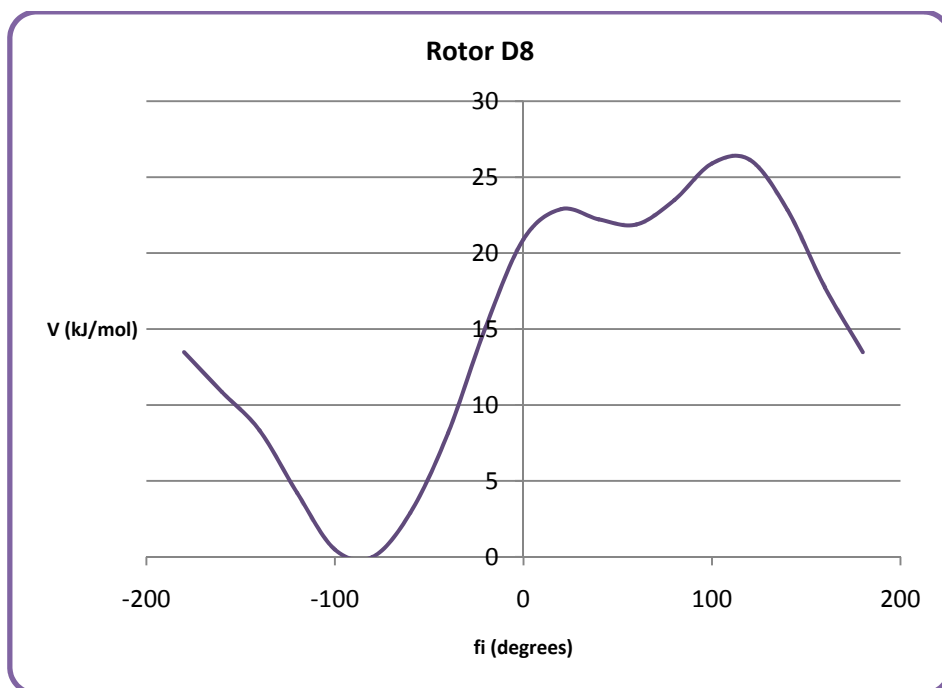
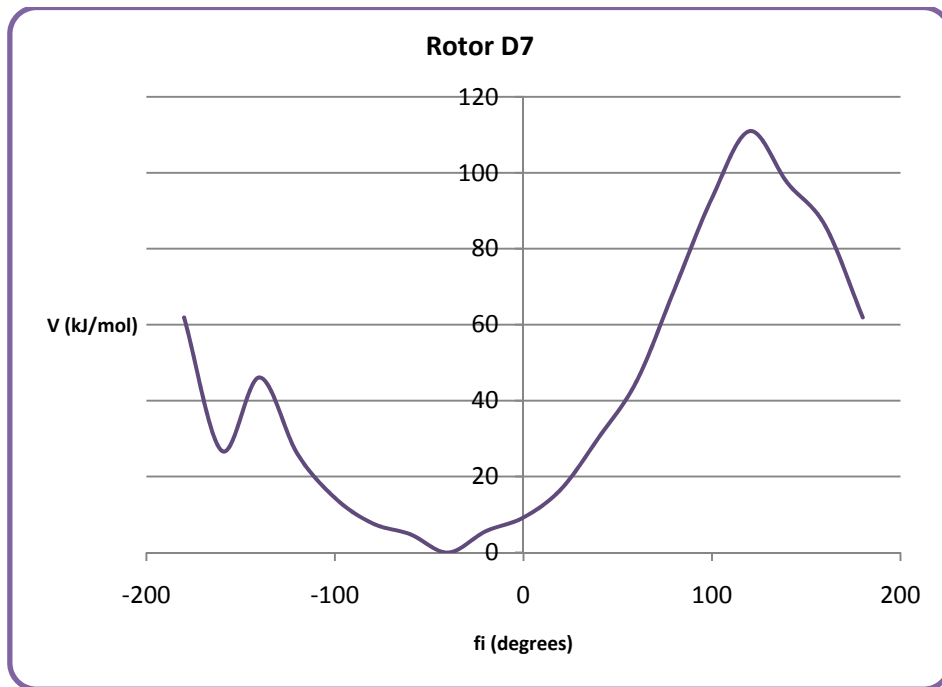
	fi (degrees)	V (Hr)	V (Kcal/mol)	V (KJ/mol)
ROTOR D9	-180	0,002743947	1,721854095	7,20423753
	-160	0,00513155	3,220098701	13,472893
	-140	0,009387732	5,890895602	24,6475072
	-120	0,012115493	7,602592888	31,8092486
	-100	0,010888109	6,832397157	28,5867497
	-80	0,008717194	5,470126201	22,887008
	-60	0,009119758	5,72273919	23,9439408
	-40	0,012492472	7,839151177	32,7990085
	-20	0,015898638	9,976554452	41,7419038
	0	0,01496005	9,387580978	39,2776388
	20	0,009221932	5,786854611	24,2121997
	40	0,003077893	1,931408869	8,08101471
	60	0	0	0
	80	0,000953117	0,598090608	2,50241111
	100	0,004491555	2,818495511	11,7925852
	120	0,006544483	4,106728614	17,1825525
	140	0,004984596	3,127883828	13,0870659
	160	0,002955941	1,854882264	7,76082739
180	0,002743947	1,721854095	7,20423753	

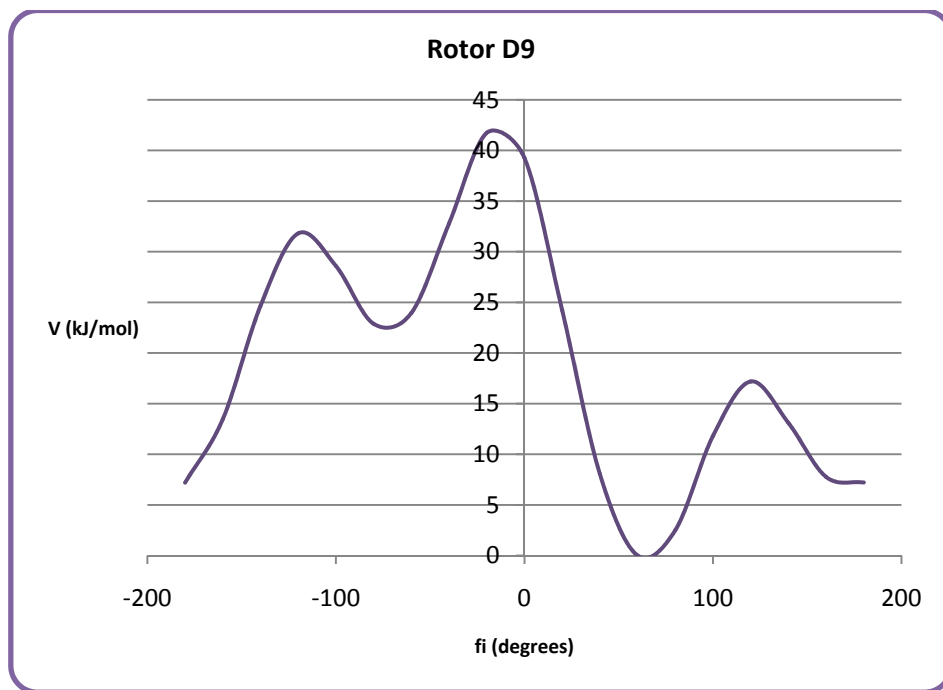
ANEXO G - SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL











ANEXO H – VARIABLES Y DATOS EMPLEADOS EN LA RUTINA DE MATLAB

1. Variables

1.1 Momentos de Inercia:

- **xyzo**: es la matriz que contiene las coordenadas cartesianas de la molécula, esta matriz es extraída de la hoja de resultados para la molécula 10 sometida al método B3LYP/6-311++g(d,p), encontrada en la línea denominada “*estándar orientation*” .
- **m**: Es el vector de peso molecular en a.u.m, relativo a **xyzo**.
- **t1**: Es la matriz de átomos correspondiente al extremo1 en cada baja frecuencia.
- **t2**: Es la matriz de átomos correspondientes al extremo 2 en cada baja frecuencia. Cada columna de t1 y t2 corresponde a un movimiento torsional en la molécula. El primer elemento en cada columna debe ser el primer átomo de cada extremo.

1.2 Calculo de Energías (Depende de la solución de la Ecuación de Schrödinger)

- **n**: Es el numero de divisiones dentro del método de diferencias finitas de valor en frontera o el numero de las funciones bases para resolver la ecuación.
- **Func**: Es el nombre de la función que contiene la barrera potencial cuando la diferencia finita comienza a ser usada.

1.3 Propiedades Termodinámicas

- **w:** Es el vector de las frecuencias. Los primeros elementos debe corresponder con las frecuencias de los rotores.
- **lf:** Es un numero de rotores presentes.
- **si:** Son los números internos de simetría en cada movimiento torsional.
- **sie:** Número externo de simetría.
- **ABC:** Es el producto de las constantes rotacionales en GHz^3 . Puede ser extraída de la línea "*rotational constants*"
- **DHTGauss:** Corresponde a la suma de entalpia electrónica y térmica en Gaussian03W. DHTGauss corresponde a la energía a 0 K.
- **mol:** Es la clase de molécula o el arreglo que significa [C;O;H;C-C.....]

1.4 Resultados

- **S:** Es el vector que contiene la contribución traslacional, contribución rotacional, contribución vibracional corregida, contribución de rotación interna y entropía total en cal/mol K.
- **C_p:** Es el vector para la contribución traslacional, contribución rotacional, contribución vibracional corregida, contribución rotación interna y la Capacidad Calorífica en cal/mol K.

2. Datos

xyzo			m	t1								t2									
xyzo=[-0.0690	-1.883544	0.290448	m=[1.0078	t1=[9	6	23	15	19	14	13	11	4	t2=[6	4	14	14	14	13	2	4	2
-0.415405	-0.915191	0.671957	12	10	7	24	16	20	15	14	12	5	7	1	1	1	1	1	1	1	1
-0.277886	-0.902378	1.764571	1.0078	0	8	25	17	21	16	15	0	6	8	2	2	2	2	2	3	2	3
-1.906277	-0.773571	0.340113	12	0	9	26	18	22	17	16	0	7	1	3	3	3	3	3	4	3	13
-2.438354	-1.513735	0.953968	1.0078	0	10	0	0	0	18	17	0	8	2	5	4	4	4	4	5	5	14
-2.450715	0.631815	0.651551	12	0	0	0	0	0	19	18	0	9	3	11	5	5	5	5	6	6	15
-3.543984	0.620113	0.611151	1.0078	0	0	0	0	0	20	19	0	10	4	12	6	6	6	6	7	7	16
-2.146407	0.954675	1.659383	1.0078	0	0	0	0	0	21	20	0	11	5	13	7	7	7	7	8	8	17
-2.027493	1.55481	-0.348275	16	0	0	0	0	0	22	21	0	12	6	14	8	8	8	8	9	9	18
-1.052105	1.526242	-0.319821	1.0078	0	0	0	0	0	23	22	0	0	11	15	9	9	9	9	10	10	19
-2.167403	-1.08506	-1.017995	16	0	0	0	0	0	24	23	0	0	12	16	10	10	10	10	11	13	20
-2.097946	-0.22889	-1.480201	1.0078	0	0	0	0	0	25	24	0	0	13	17	11	11	11	11	12	14	21
0.297994	0.164006	0.068635	16	0	0	0	0	0	26	25	0	0	14	18	12	12	12	12	0	15	22
1.740925	0.073387	-0.043906	12	0	0	0	0	0	0	26	0	0];	15	19	13	13	13	0	0	16	23
2.12125	-1.003736	-1.070963	12										16	20	15	19	15	0	0	17	24
3.204517	-1.006928	-1.235219	1.0078										17	21	16	20	16	0	0	18	25
1.625242	-0.807835	-2.026978	1.0078										18	22	17	21	17	0	0	19	26
1.837311	-2.007177	-0.737889	1.0078										19	23	18	22	18	0	0	20	0
2.379583	-0.207846	1.323895	12										20	24	19	23	23	0	0	21	0
3.471125	-0.156148	1.248387	1.0078										21	25	20	24	24	0	0	22	0
2.121834	-1.204593	1.697024	1.0078										22	26	21	25	25	0	0	23	0
2.052469	0.533197	2.06163	1.0078										23	0	22	26	26	0	0	24	0
2.151928	1.459383	-0.550808	12										24	0	0	0	0	0	0	25	0
1.661532	1.676804	-1.505747	1.0078										25	0	0	0	0	0	0	26	0
1.863866	2.232262	0.169854	1.0078										26	0	0	0	0	0	0	0	0];
3.235323	1.512449	-0.700873];	1.0078];																		

mol	DHOGauss (Hr)	ABC (GHz^3)
mol=[5	DHOGauss= -502.1980363;	ABC=2.0840386 * 0.7742901 * 0.7190410;
1		
6		
6		
2		
2		
0		
1		
0];		

si	sie	w			lf
si=[1	sie=1;	w=[25,5756	55,5723	209,872	lf=9;
1		253,761	276,631	192	
3		471,723	674,804	143,424	
3		55,5723	114,162	143,4236	
3		191,9995	209,872	232,6748	
3		253,7611	276,63	299,2715	
1		341	350,515	379,6695	
1		416	457,023	472	
1];		492,3218	524,18	675	
		723,6244	799,104	816	
		910,735	920,726	931,9766	
		937,8921	973,699	1003,663	
		1008,4503	1052,935	1061,5849	
		1095,2425	1129,62	1137,3882	
		1225,6416	1242,238	1258,1079	
		1271,2829	1290,845	1321,0505	
		1388,9	1394,712	1422,3107	
		1428,494	1435,582	1451,9876	
		1455,8672	1479,411	1503,9994	
		1512,7256	1518,134	1525,9004	
		1530,7495	1531,603	1539,763	
		1550,5596	3004,03	3014,7991	
		3047,2829	3053,593	3054,3195	
		3062,2577	3077,371	3113,2094	
		3121,9109	3124,261	3126,672	
		3129,7061	3132,673	3136,4805	
		3647,3885	3663	50000];	

ANEXO I – GRUPOS DE ADITIVIDAD DE BENSON

La propiedad termoquímica de una molécula se obtiene utilizando las contribuciones debidas a grupos. Un grupo está definido como un átomo polivalente (número de ligandos ≥ 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/H₃/C representa un átomo de carbono conectado a 3 hidrógenos y a otro carbono. Este grupo es conocido como el grupo primario metil. Moléculas tales como HOH, CH₃Cl y CH₄, solo tiene en su estructura un átomo polivalente, por tanto tienen un grupo irreducible, y no es tratada como un grupo aditivo.

Para el caso de la molécula **C₇H₁₆O₃**, se tienen los siguientes grupos de Aditividad:

Un grupo para C/C₃/O, O/C₂, C/C₂/O/H; dos grupos para C/C/O/H₂ y O/C/H; y tres grupos para C/H₃/C.

Tanto la contribución de cada grupo para la obtención de entropía y calor específico, como el valor obtenido para cada una de estas propiedades se exhibe a continuación:

		C/C ₃ /O	O/C ₂	C/C ₂ /O/H	2*C/C/O/H ₂	2*(O/C/H)	3*(C/H ₃ /C)	TOTAL
ENTROPIA (cal/molK)		-33.56	8.68	-11.00	20.60	58.14	91.23	134.09
CALOR ESPECÍFICO (cal/molK)	300 K	4.33	3.40	4.80	9.98	8.66	18.60	49.77
	400 K	6.19	3.70	6.64	13.70	8.90	23.52	62.65
	500 K	7.25	3.70	8.10	16.60	9.64	28.20	73.49
	600 K	7.70	3.80	8.73	18.86	10.46	32.40	81.95
	800 K	8.20	4.40	9.81	22.22	12.04	39.06	95.73
	1000 K	8.24	4.60	10.40	24.66	13.22	44.40	105.52
	1500 K	8.27	4.70	11.50	29.20	15.20	52.80	121.67

Grupos de Aditividad de Benon

Fuente: S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics, 2nd Ed.", John Wiley & Sons, New York, 1976

Al comparar los resultados de la tabla anterior con los reportados en las tablas 4 y 5; se puede observar que los grupos de Benson concuerdan con los cálculos teóricos para la determinación de la entropía en fase gaseosa; sin embargo en el caso de calor específico se presentan diferencias apreciables, esto ocurre generalmente porque dentro de la configuración espacial de las moléculas existen interacciones internas que los grupos de Benson no tienen en cuenta, las cuales pueden ser ajustadas mediante correcciones entre grupos no próximos. Teniendo en cuenta lo anterior es muy probable que la configuración espacial de $C_7H_{16}O_3$ hubiese requerido de dicha corrección a los resultados del método de Benson, y que se hubiesen llevado a cabo durante la ejecución de la metodología, ya que estas correcciones son tenidas en cuenta en el método químico teórico aplicado en este trabajo. Por lo tanto, es factible decir que los valores específicos obtenidos son confiables y válidos.

ANEXO J - APLICACIONES DE ENTROPÍA Y CALOR ESPECÍFICO EN LA EVALUACIÓN ENERGÉTICA DE PROCESOS

Concepto de Exergía: El termino de exergía se encuentra estrechamente relacionado con el de energía, puesto que dentro de un sistema se tiene que $Exergía = Energía - Anergía$. A su vez, este concepto se encuentra basado en la segunda ley de la termodinámica, pues como se sabe, en todo proceso real se genera entropía, lo que deriva posteriormente en la destrucción de Exergía, ya que $Exergía_{Destruida} = Entropía_{Generada} * T_{amb}$; dicho de otra forma la energía durante los procesos pierde calidad o lo que representado en ecuaciones significa que durante un proceso la anergía y la entropía se generan y la exergía se degrada, además, partiendo del hecho que la energía tiende espontáneamente del orden al desorden degradándose; en termodinámica esto se tiene en cuenta con el aumento de la entropía (la entropía aumentara espontáneamente).

Los análisis de entropía, exergía y anergía se plantean teniendo en cuenta que

$$dS = \sum_{entran} s \delta m - \sum_{salen} s \delta m + \frac{\delta Q_{entra}}{T} + \delta S_{generada} - \frac{\delta Q_{sale}}{T} ,$$

obteniendo así las siguientes relaciones:

	Análisis	Flujos de Masa
Entropía	$dS = \delta S_{entra} - \delta S_{sale} + \delta S_{generada}$	$\frac{dS}{dt} = \sum_{entran} s\dot{m} + \sum_{salen} s\dot{m} + \frac{\dot{Q}_{entra}}{T} + \dot{S}_{generada} - \frac{\dot{Q}_{sale}}{T}$
Anergía	$dA = \delta A_{entra} - \delta A_{sale} + \delta A_{generada}$	$\frac{dA}{dt} = \sum_{entran} a\dot{m} + \sum_{salen} a\dot{m} + \dot{A}_{entra}^Q + \dot{A}_{generada} + \dot{A}_{salen}^Q$
Exergía	$dE_z = \delta Ex_{entra} - \delta Ex_{sale} - \delta Ex_{degrad}$	$\frac{dEx}{dt} = \sum_{entran} e_x \dot{m} + \sum_{salen} e_x \dot{m} + \dot{Ex}_{entra}^Q - \dot{Ex}_{degrad} + \dot{Ex}_{salen}^Q$

En las ecuaciones anteriores (\dot{A}_{entran}^o y \dot{A}_{salen}^o) y (\dot{Ex}_{entran}^o y \dot{Ex}_{salen}^o) son los flujos de Anergías y Exergías, respectivamente, que entran y salen con los flujos de calor \dot{Q}_{entra} y \dot{Q}_{sale} . La ecuación de conservación de energía debería escribirse más exactamente, como $d(E_x + A) = \delta(E_x + A)_{entra} - \delta(E_x + A)_{sale} + \delta A_{generada} - \delta Ex_{degrad}$ y para que la ley de conservación de energía se cumpla $0 = \delta A_{generada} - \delta Ex_{degrad}$, entonces:

$$0 = \sum \delta A_{generada} - \sum \delta Ex_{degrad} \quad y \quad 0 = \sum \dot{A}_{generada} - \sum \dot{Ex}_{degrad}$$

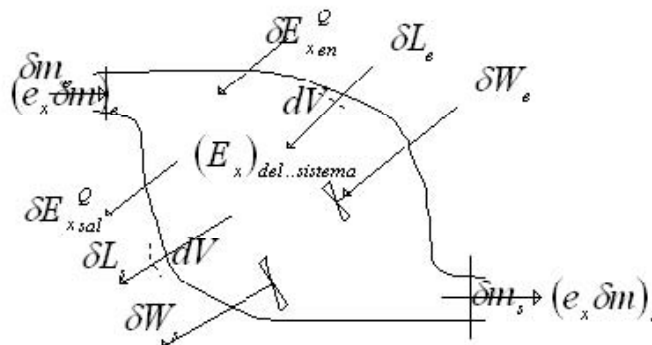


Figura 1. Análisis de Exergía de un Sistema, donde δm es la Masa, δL Trabajo de extensión y δW Trabajo eje de rotación

Concretamente la Exergía es un componente de la energía, el cual puede convertirse en trabajo útil y que se obtiene por el desequilibrio presente entre un sistema y su entorno; este desequilibrio, está determinado por la diferencia entre los valores de alguna variable dinámica y consiste en que el valor de dicha variable es diferente tanto para el sistema como para su entorno; estas variables son las encargadas de caracterizar el estado del sistema, generalmente son temperatura o presión.

ANEXO K – SOPORTE TECNOLÓGICO

Como se observo, anteriormente, para determinar estas propiedades termoquímicas, el procedimiento se baso en cálculos *DFT* y *Ab Initio*. Estos se llevaron a cabo en el programa Gaussian 03W, utilizando como editor grafico los programas Spartan y Gaussview 3.0.

- **Spartan:** Cada uno de los métodos que existen, desde aquellos que engloban mecánica molecular y semiempírica hasta métodos **ab initio** y de **densidad funcional**, pueden ser rápidamente comprendidos y aplicados mediante la utilización de este software que dispone de una sofisticada y completa interfaz gráfica de usuario, pero de uso sencillo, que permite construir y manipular moléculas, lanzar cálculos de mecánica molecular y química cuántica y visualizar los resultados. Las tareas más comunes son: Cálculo de Energía de Reacción y de Activación, Determinación de Geometría de Equilibrio, Determinación de Geometría del estado de Transición, Cálculo de las Frecuencias Vibracionales e Intensidades, Identificación de la distribución energéticas de los Conformeros, Alineamiento de Moléculas, Identificación de Tautómeros, Generación de Secuencias de Reacción y finalmente el Estudio de las Coordenadas Geométricas y Energías.

- **Gaussian y GaussianView:** GaussView se apoya en todas las características de 03 Gaussian, e incluye las instalaciones gráficas para generar palabras claves y opciones, las especificaciones de la molécula y otras secciones de entrada para los tipos más avanzados del cálculo. GaussView incluye un constructor avanzado para realizar bosquejos de las moléculas en tercera dimensión o permite cargar moléculas de archivos estándares, como PDB; las moléculas se pueden construir

por el átomo, el anillo, el grupo, el aminoácido, etc. además los átomos del hidrógeno se pueden agregar automáticamente con exactitud y confiabilidad excelentes. También permite examinar los resultados del cálculo gráficamente, además exhibe los orbitales moleculares y superficies como las de la densidad del electrón, del potencial electrostático, de la densidad que blindada NMR, y de otras características. Las superficies se pueden exhibir en modos del acoplamiento sólido, translúcido y de alambre a su vez se pueden colorear por una característica separada, muestra cargas atómicas y espectros, las trayectorias de la reacción, animación de los modos normales que corresponden a las frecuencias vibratorias, la animación de los pasos en optimizaciones de la geometría, las trayectorias intrínsecas del coordenada de la reacción (IRC), y trayectoria molecular de la dinámica de cálculos de BOMD y de ADMP.

- **Métodos para la Solución de la Ecuación de Onda:** Estos métodos pueden agruparse en semiempíricos, *Ab Initio* y métodos de la teoría de los funcionales de la densidad electrónica (*DFT*: Density Functional Theory).

Los métodos semiempíricos utilizan solo los electrones de valencia y reducen la complejidad de la ecuación de onda introduciendo parámetros experimentales; de esta forma los cálculos semiempíricos son rápidos en expensas, en algunos casos de la exactitud; dentro de estos métodos se encuentran **MNDO/d**, **AM1** y **PM3**.

Los métodos *Ab Initio* solucionan desde el comienzo la ecuación de Schrödinger, es decir no incluye datos experimentales y tienen en cuenta todos los electrones. Estos métodos se basan en la aproximación de Hartree-Fock, la cual considera el término de repulsión electrónico como la interacción entre cada electrón y una nube que representa a los demás electrones. El proceso de solución de la ecuación es iterativo, resultando al final la energía y la función de onda electrónica

del sistema; este método iterativo es denominado comúnmente como el método del campo autoconsistente (*SCF*: Self Consistent Fields).

La teoría de los funcionales de la densidad electrónica, DFT, se ha vuelto muy popular en los últimos años, principalmente por su contribución a la teoría de la reactividad química y a que, en relación con los métodos *Ab Initio*, resultan computacionalmente más económicos y con un grado de exactitud comparable; la premisa del método DFT es que la energía del sistema puede ser obtenida por medio del funcional de la densidad electrónica (ρ).

Los cálculos *Ab Initio* y DFT deben seleccionar una función que aproxime a los orbitales atómicos y moleculares. La aproximación que se realiza comúnmente es la combinación lineal de un número finito de funciones de base; dichas funciones de base representan las propiedades de los electrones y su forma matemática puede ser aproximada por las funciones tipo Slater (STO) y las funciones tipo gaussianas (GTF). Los STO proporcionan un muy buen ajuste a los orbitales moleculares, pero su evaluación requiere enormes esfuerzos computacionales a medida que aumenta el tamaño del sistema.

Para reducir el tiempo de cómputo en los cálculos de estructura electrónica, las funciones tipo STO son reemplazadas por funciones tipo GTF. Estas funciones están conformadas por una combinación lineal de un número específico de funciones gaussianas contraídas denominadas primitivas. Las bases gaussianas pueden incluir primitivas adicionales con el fin de representar la distorsión de los orbitales por formación de la molécula (polarización) y las regiones lejanas de los núcleos atómicos (función difusa).

Si la polarización y la función difusa son aplicados tanto a átomos pesados, se representa por "*" o "(d)" y "+", respectivamente. Si la polarización y la función

difusa son aplicados tanto a átomos pesados como a los átomos de hidrógeno, se representa por “**” o “(d,p)” y “++”; de esta forma se encuentran las bases 3-21+G, 6-21++G*, 6-311++G(d,p), etc.

Una corrida para un cálculo *Ab Initio* o DFT se especifica describiendo primero el método y después la base utilizada; esto es Método/Base. De esta forma se reportan cálculos de estructura electrónica como los siguientes: B3LYP/6-31G(d), HF/6-31G* y MP2/6-311+G(3df,2p). El uso del método y de la base está determinado por el problema a tratar.

En la termoquímica, en particular, se puede comprobar que existen grandes variaciones en los resultados dependiendo del método y la base utilizados. Entre los métodos que han resultado relativamente satisfactorios se encuentran el DFT con el funcional B3LYP junto a bases gaussianas de gran tamaño. Para el cálculo de la energía; estos cálculos energéticos se efectúan en una etapa posterior a la determinación de la geometría y frecuencias vibracionales con B3LYP o HF, los cuales utilizan bases gaussianas de mediano o gran tamaño.