

Script de Cálculo de Constantes de Velocidad de Emisiones Gaseosas Naturales e Industriales

José Luis Farfán, Adriana Cecilia Olleta y Luis Tomas Wayar

Facultad de Ingeniería UNJu, Ítalo Palanca 10 C.P. 4600, San Salvador de Jujuy,
Jujuy, Argentina.

aolleta@fi.unju.edu.ar

<http://www.fi.unju.edu.ar>

Resumen El cómputo de variables macroscópicas termodinámicas y cinéticas de los sistemas químicos a partir de las propiedades cuánticas de las moléculas que los componen, requiere del formulismo de la termodinámica estadística. En esta área, la función de partición es la base para derivar propiedades macroscópicas esenciales. En tal sentido, el objetivo de este trabajo fue la realización de un script para el cálculo de funciones de partición y consiguientemente de propiedades tales como, entalpía, entropía, energía libre y capacidad calorífica a presión constante y volumen constante en función de la temperatura, como así también para la determinación de constantes de velocidad. El sistema operativo es Linux y todo el software utilizado es de fuente abierta. Además, consideramos oportuno este contexto de cálculos estadísticos para favorecer el proceso de enseñanza-aprendizaje del manejo de herramientas informáticas en tratamiento de datos, como las hojas de cálculo y programación en Python.

Keywords: Script, propiedades termoquímicas, parámetros cinéticos, emisiones gaseosas.

1. Introducción

Considerando que algunos programas de química computacional, particularmente los que incluyen métodos *ab initio*, suministran información detallada sobre la estructura molecular (tales como las geometrías y frecuencias vibracionales entre otras), pero no proporcionan información termoquímica directamente, se realizó un script para facilitar el cálculo de las diferentes funciones de partición, algunas propiedades termodinámicas derivadas de ellas y constantes de velocidad de reacciones en fase gaseosa.

El uso habitual de los scripts es realizar diversas tareas como combinar componentes, interactuar con el sistema operativo o con el usuario [1]. La elección de la realización del programa como script se fundamenta en que los lenguajes interpretados dan a los programas cierta flexibilidad adicional sobre los lenguajes compilados. El intérprete elegido para desarrollar este script fue Python [2]. Al igual que otros programas (Mathematica, Maple, Matlab, entre otros) Python presenta un ambiente interactivo para hacer cómputo científico y resolver

numéricamente problemas matemáticos en ciencia e ingeniería. A fin de poder próximamente publicar este script se utilizó un framework, esto es una estructura conceptual y tecnológica de soporte definido para el desarrollo de sitios web. Django [3] es un framework web de Python de alto nivel que fomenta el rápido desarrollo y diseño limpio y pragmático, el cual nos permitió implementar en forma eficiente el script.

Hasta ahora en ingeniería se ha usado la computadora como una potente herramienta de cálculo, y su mayor aplicación ha sido en el campo de la simulación de procesos. No obstante, se ha desaprovechado el potencial educativo de la informática para mejorar la investigación y enseñanza y obtener así un sistema educativo mucho más completo e integral. El acoplamiento de scripts de cálculo con las técnicas tradicionales de enseñanza e investigación, puede resultar en un módulo a través del cual se comprendan y evalúen expresiones y ecuaciones matemáticas complejas, comunes en el campo de la Ingeniería [4]. Tomando entonces conciencia de la actual importancia del uso de la computadora como una herramienta de apoyo en la investigación y enseñanza, la realización de este script de cálculo de funciones de partición y propiedades termoquímicas permitió reunir de manera sistemática y organizada toda la información concerniente al cálculo de dichas propiedades aplicadas a reacciones de especies importantes en la química de la atmósfera y de combustión.

Todo sistema de enseñanza-aprendizaje requiere de una didáctica básica que lo sustente para que se cumpla con su objetivo el cual es aprender, y una de las formas para que esto se logre es a través del empirismo. Es así que aprovechamos este contexto de los cálculos estadísticos para favorecer en los estudiantes el manejo de herramientas informáticas tales como hojas de cálculo y programación en Python.

2. Metodología

Inicialmente se estableció el lenguaje de programación con el que se desarrolló el script de cálculo, además se estudiaron y analizaron claramente cada una de las expresiones generales correspondientes a las funciones de partición y propiedades termoquímicas en términos de la termodinámica estadística.

Conforme a los resultados que se querían obtener, esto es a los valores correspondientes de las distintas funciones de partición y propiedades termodinámicas, se dispusieron los datos en forma ordenada para producir la información. De esta manera, y habiendo identificado los valores a obtener se determinaron los datos de entrada y los archivos de donde se extraerían estos datos.

Posteriormente se especificaron las tareas de procesamiento de los datos que constaron de las siguientes etapas: extracción, almacenamiento, recuperación y adecuación de los mismos para ser empleados en los cálculos. En la extracción de los datos se requiere de los archivos de salida de los cómputos *ab initio* e información físico-química adicional, correspondientes a cada una de las especies químicas que intervienen en la reacción bajo estudio.

Seguidamente se diseñó el programa de forma tal de distinguir las operaciones

de entrada de aquellas correspondientes a la salida. Así el diseño implicó la obtención de un diagrama de flujo para definir la secuencia de los cálculos de las funciones y propiedades. La lógica de este diseño se basó en la validación oportuna y correcta de los datos a ser introducidos en las expresiones. A continuación se llevó a cabo la codificación conforme al diseño establecido para generar efectivamente el programa. Una vez realizada la codificación, se comprobó el funcionamiento de cada parte del programa mediante valores y resultados previamente publicados u obtenidos por otros medios. Es importante destacar que a lo largo de todo el proceso de elaboración de este script se documentó cada parte del programa. Esta documentación permitirá su mantenimiento y posterior extensión de las funcionalidades del mismo. El siguiente resumen describe tanto el significado de las expresiones como la codificación de estas variables.

2.1. La ley de distribución de Boltzmann

Es una fórmula estadística que permite calcular la distribución poblacional de moléculas que ocupan los microestados energéticos (o niveles cuánticos de energía constante) a una dada temperatura. En condiciones de equilibrio térmico, una colección de partículas se reparte entre los diferentes microestados de acuerdo con la relación:

$$\frac{n_i}{n_0} = \exp \frac{-(\epsilon_i - \epsilon_0)}{k_B T} \quad i > 0, \quad (1)$$

donde n_0 y n_i representan los números de partículas en el nivel basal (de energía ϵ_0) y en el i -ésimo nivel excitado (de energía ϵ_i), respectivamente. En la ecuación (1), T representa la temperatura y k_B la constante de Boltzmann $k_B = 1,3807 \times 10^{-23}$ J/K. El producto $k_B T$ se presenta regularmente en las fórmulas termodinámicas estadísticas y por ello se simboliza en forma abreviada mediante β^{-1} . Usamos la distribución de Boltzmann cuando estamos tratando con una situación de temperatura constante (lo cual es un requisito en el colectivo canónico).

2.2. La función de partición

La función de partición o suma sobre estados, es una fórmula matemática que expresa una suma de factores de probabilidad de los diferentes microestados. Los términos de esta suma regulan el modo como se distribuyen las partículas del colectivo en los diferentes microestados. La función de partición es la herramienta matemática principal de la termodinámica estadística. A partir de ella se obtiene toda la información termoquímica del sistema, por lo cual se dice que la función de partición representa en termodinámica estadística un papel análogo al que representa la función de onda en la teoría cuántica [5].

Supongamos que las partículas componentes de un colectivo canónico están caracterizadas por una escala discreta de k niveles cuánticos de energía, inicialmente y por facilidad supondremos que no hay degeneración. Si tenemos N partículas en total, la repartición en microestados (a la temperatura T) estará de acuerdo con la siguiente tabla:

Nivel de energía	Número de partículas	Probabilidad de ocupación
ϵ_0	n_0	n_0/N
ϵ_1	$n_1 = n_0 \exp \frac{-(\epsilon_1 - \epsilon_0)}{k_B T}$	n_1/N
\cdot	\cdot	\cdot
\cdot	\cdot	\cdot
ϵ_k	$n_k = n_0 \exp \frac{-(\epsilon_k - \epsilon_0)}{k_B T}$	n_k/N
Total	$N = \sum_{i=0}^k n_0 \exp \frac{-(\epsilon_i - \epsilon_0)}{k_B T}$	1

Por comodidad computacional, dado que en estas expresiones estadísticas se toman diferencias de niveles de energía se calibra $\epsilon_0 = 0$ y los demás niveles se consideran con respecto a esta nueva referencia. La probabilidad de ocupación del estado basal queda entonces expresada por:

$$p_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_0 \exp^{-\beta\epsilon_1} + \dots + n_0 \exp^{-\beta\epsilon_k}} = \frac{1}{\sum_{i=0}^k \exp^{-\beta\epsilon_i}} \quad (2)$$

y para los estados excitados se tiene:

$$p_j = \frac{\exp^{-\beta\epsilon_j}}{\sum_{i=0}^k \exp^{-\beta\epsilon_i}} \quad (3)$$

la sumatoria

$$Q(T) = \sum_{i=0}^k \exp^{-\beta\epsilon_i} \quad (4)$$

es una suma sobre estados conocida como la *función de partición canónica*. Para una situación más general la suma Q se extiende sobre todos los estados cuánticos de un microsistema (hemos considerado hasta ahora un número total k), muy frecuentemente se trata con un conjunto de infinito de estados, con niveles de energía degenerados. Al tratar niveles degenerados hay que tener en cuenta que cada nivel puede tener un grado de degeneración distinto (por lo cual cada nivel de energía ϵ_i se pone en correspondencia con un grado de degeneración g_i), y que los estados degenerados se ocupan con igual probabilidad. En el caso degenerado, las expresiones estadísticas para la suma de estados y la probabilidad de ocupación del nivel i -ésimo toman las formas:

$$Q(T) = \sum_{j=0}^k g_j \exp^{-\beta\epsilon_j} \quad (5)$$

A partir de la ecuación (5) se sigue que las mayores contribuciones a $Q(T)$ provienen de los niveles de energía más bajos. Por el contrario niveles de energía que se encuentren muy por encima de $k_B T$ (207cm^{-1} a temperatura ambiente) poseen solo un efecto minoritario en $Q(T)$ y las cantidades termodinámicas derivadas de ella.

2.3. Correcciones especiales a las predicciones *Ab Initio*

Por convención las energías provenientes de los cálculos *ab initio* están expresadas en hartrees, la unidad atómica de la energía ($1 \text{ hartree} = 2625,5 \text{ kJ/mol} = 627,5 \text{ kcal/mol} = 219474,6 \text{ cm}^{-1}$) [6]. Estas energías son negativas, con el cero de energía definido en el límite de la disociación completa (electrones libres y núcleos desnudos). Los modelos *ab initio* también consideran la aproximación de que los núcleos atómicos se encuentran en estados estacionarios, con electrones moviéndose a su alrededor. Esta es una buena aproximación si se tiene en cuenta que los núcleos son mucho más pesados que los electrones. En consecuencia las energías resultantes son aplicables a moléculas hipotéticas no vibrantes. A pesar de que en mecánica clásica se considera que los osciladores se encuentran en reposo, los osciladores reales (mecánica cuántica) se encuentran siempre en movimiento. El movimiento residual a la temperatura del cero absoluto (0K) es la llamada *energía vibracional de punto cero* que se abrevia como *ZPVE* o *ZPE*. Para el modelo del oscilador armónico simple, *ZPE* es igual a la mitad de la frecuencia vibracional normal. Aún cuando todas las vibraciones moleculares reales son al menos ligeramente no armónicas, generalmente se aproximan al modelo del oscilador armónico. Esto significa, que *ZPE* puede ser considerado como la mitad de la suma de las frecuencias vibracionales.

$$ZPE = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \nu_i \quad (6)$$

En la ecuación (6), N es el número de átomos en la molécula y las ν_i , son las frecuencias vibracionales fundamentales. Existen $3N-6$ vibraciones en una molécula no lineal y $3N-5$ en moléculas lineales; la ecuación (6) es aplicable para el caso más general de moléculas no lineales. El *ZPE* debe ser añadido a los valores absolutos de las energías *ab initio*, a fin de obtener la energía correspondiente a la temperatura del cero absoluto, $T = 0 \text{ K}$. En realidad, la corrección *ZPE* es ligeramente más complicada debido a la observación de que las frecuencias vibracionales *ab initio* en general incurren en un error de (5 - 10) % respecto de las experimentales. A fin de compensar este error, las frecuencias calculadas son multiplicadas generalmente por factores empíricos [7].

2.4. Relaciones generales de la termodinámica estadística

En el presente contexto, se entiende que la termodinámica estadística incluye los métodos utilizados para convertir la energía de los niveles moleculares en propiedades macroscópicas, especialmente en entalpía, entropía y capacidades caloríficas. Los niveles de energía molecular surgen de la excitación de los niveles traslacionales, rotacionales, vibracionales y electrónicos. Esta información constituye la espectroscopía de la molécula de interés y puede ser obtenida experimentalmente o a través de cálculos.

Funciones termodinámicas Dada la función de partición, las funciones termodinámicas pueden ser calculadas basándonos en las siguientes ecuaciones generales.

$$S = Nk_B \left[\frac{\partial}{\partial T} (T \ln Q) - \ln N + 1 \right] \quad (7)$$

$$C_v = Nk_B T \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Q) \quad (8)$$

$$C_p = C_v R \quad (9)$$

$$H(T) - H(0) = \int_0^T C_p dT = \frac{RT^2}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} + RT \quad (10)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Q) = \frac{2}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} + \frac{T}{Q} \frac{\partial^2}{\partial T^2} - \frac{T}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)^2 \quad (11)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \sum_i \epsilon_i \exp \left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T} \right) \quad (12)$$

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial T^2} = \frac{2\partial Q}{T\partial T} + \frac{1}{k_B^2 T^4} \sum_i \epsilon_i^2 \exp \left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T} \right) \quad (13)$$

La ecuación (7) corresponde al cálculo de la entropía, la ecuación (8) al cálculo de la capacidad calorífica a volumen constante, la ecuación (9) al cálculo de la capacidad calorífica a presión constante y la ecuación (10) al cálculo de la diferencia de entalpía relativa a la temperatura en el cero absoluto. N es el número de Avogadro ($6,022137 \times 10^{23}$), k_B es la constante de Boltzmann ($1,38066 \times 10^{-23}$ J/K) y $R = Nk_B$ la constante general para gases ideales. Los últimos dos términos dentro de los paréntesis cuadrados (brackets) en la ecuación (7) surgen de la imposibilidad de distinguir las moléculas idénticas, de modo que se requiere la introducción de un factor ($1/N!$) para el arreglo de las partículas, en las funciones de partición. Las expresiones (7-10) pueden ser evaluadas de manera más simple utilizando las ecuaciones (11-13) para las distintas derivadas parciales.

Cálculos prácticos Generalmente es casi imposible tener disponible un conjunto completo de niveles de energía molecular. En tal sentido, a fin de simplificar este problema es común adoptar un modelo en el cual los modos de excitación para la traslación, rotación, vibración y electrónicos se encuentren desacoplados. Dicho de otro modo, se considera la aproximación de que los diferentes tipos de movimiento no resultan afectados por los correspondientes a los otros y además no se mezclan. Esto último permite separar la función de partición Q en cuatro factores que corresponden a las funciones de partición para la traslación, rotación, vibración y electrónica. En la ecuación (14) se puede observar esta separación, donde no se explicita la dependencia con la temperatura.

$$Q = Q_{tras.} Q_{rot.} Q_{vib.} Q_{elec.} \quad (14)$$

Cuando los estados electrónicos excitados son considerados, normalmente se asume que los espectros traslacional, vibracional y rotacional del estado excitado son los mismos que aquellos para el estado electrónico fundamental. Esta última es una aproximación muy amplia, pero conveniente cuando no existe otra información disponible. No obstante, si el estado excitado se encuentra muy por encima del valor de $k_B T$, los resultados finales resultan insensibles a tales detalles.

En los campos de la espectroscopía molecular, química cuántica y termoquímica, convencionalmente se utilizan una gran variedad de unidades. Con el propósito de considerarlas, el valor de la energía térmica $k_B T$, a “temperatura ambiente” (298,15 K) y a 1000 K, en la Tabla 1, se indica esta magnitud expresada en diversas unidades. En la realización del script, todas las unidades se expresaron mediante el sistema SI (Sistema Internacional: kg, Pa, K y uma).

Unidad	Temperatura ambiente	1000 K
kelvin (K)	298,15	1000,00
Número de onda (cm^{-1})	207,2	695,0
Hertz (s)	$6,212 \times 10^{12}$	$2,084 \times 10^{13}$
kJ/mol	2,479	8,314
kcal/mol	0,592	1,987
electron volt (eV)	0,0257	0,0862
hartree (unidades atómicas)	0,000944	0,003167

Función de Partición Traslacional De manera rigurosa la $Q_{tras.}$ debe ser calculada a partir de la sumatoria de todos los niveles de energía traslacionales disponibles en la molécula confinada a una caja cúbica de volumen

$$V = RT/p \tag{15}$$

(volumen molar de un gas ideal a temperatura T y presión p). Esto último muy pocas veces es realizado, por el contrario la suma es aproximada como una integral a fin de obtener las ecuaciones (16-19).

$$Q_{tras.} = (2mk_B T)^{3/2} h^{-3} V \tag{16}$$

$$S_{tras.} = R \left[(3/2) \ln (2\pi m/h^2) + (5/2) \ln k_B T - \ln p + 5/2 \right] \tag{17}$$

$$C_{p,tras.} = (5/2) R \tag{18}$$

$$[H(T) - H(0)]_{tras.} = (5/2) RT \tag{19}$$

Esta aproximación es válida en tanto $m^{3/2} T^{5/2} p^{-1} \gg h^3 (2\pi)^{-3/2} k_B^{-5/2}$. A la presión estándar de $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,986923 \text{ atm}$, esta condición es satisfecha para moléculas lo suficientemente pesadas, $m(\text{en uma}) \gg 4,31 m^{-3/5}$, y para temperaturas suficientemente elevadas, $T \gg 11,4 T^{-5/3}$. Afortunadamente, esto contempla las condiciones comunes de interés químico. Para un gas monoatómico ideal, no existen movimientos rotacionales ni vibracionales.

Función de Partición Rotacional La rotación libre de una molécula como un todo alrededor de sus ejes de rotación, también se encuentra cuantizada (el momento angular y su proyección son múltiplos enteros de $h/2\pi$), de modo tal que la energía rotacional está restringida a tomar ciertos niveles discretos. El espectro rotacional se caracteriza por las constantes rotacionales A , B y C , donde:

$$A \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_A} \quad (20)$$

y en forma idéntica para B y C . Las cantidades I_A , I_B e I_C , representan los momentos principales de inercia de la molécula, y por convención $I_A \leq I_B \leq I_C$ (o bien $A \geq B \geq C$).

Numerosos programas de química computacional, incluyendo los *ab initio*, informan las constantes rotacionales a partir de la geometría molecular optimizada. Por otra parte los momentos de inercia pueden también ser calculados manualmente como los valores propios del tensor inercial, el cual posee elementos como:

$$I_{xy} = - \sum_i m_i x_i y_i \quad e \quad I_{xx} = + \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \quad (21)$$

donde el índice i es indicado para todos los átomos en la molécula y el origen de coordenadas se sitúa en el centro de masa de la especie química considerada. Todo lo que se requiere para calcular la función de partición rotacional es el producto de los momentos de inercia, y no los valores propios individuales del tensor de inercia. El producto puede ser obtenido directamente a partir de los elementos:

$$I_A I_B I_C = I_{xx} I_{yy} I_{zz} + 2 I_{xy} I_{xz} I_{yz} - I_{xx} I_{yz}^2 - I_{yy} I_{xz}^2 - I_{zz} I_{xy}^2 \quad (22)$$

Las moléculas lineales, ($I_A = 0$), son descriptas mediante una única constante rotacional, B , y un único momento de inercia I . Detalles de este cálculo pueden ser encontrados en los textos de espectroscopía molecular. Afortunadamente a elevadas temperaturas ($k_B T \gg hA$), la suma puede ser reemplazada por una integral como lo es para la traslación. En el caso general, la función de partición rotacional está dada por la ecuación (23).

$$Q_{rot.}^{no \text{ lineal}} = (8\pi^2 / \sigma h^3) (2\pi k_B T)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2} = (k_B T / h)^{3/2} (ABC)^{-1/2} \pi^{1/2} \sigma^{-1} \quad (23)$$

Para moléculas lineales se debe utilizar la siguiente ecuación:

$$Q_{rot.}^{lineal} = \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \right) = \left(\frac{k_B T}{\sigma h B} \right) \quad (24)$$

En estas ecuaciones y en las demás, el símbolo σ (sigma) indica el “número de simetría rotacional” ó “número de simetría externo” para la molécula. Este es el número de orientaciones únicas de la molécula como un rotor rígido en la que al rotar solo se intercambian átomos idénticos. Este número preserva las restricciones de paridad en el intercambio de núcleos idénticos cuando la sumatoria es reemplazada por integración. Identificar el número de simetría correcto es una dificultad muy común por lo que luego será discutido. Las funciones termodinámicas rotacionales están expresadas en las siguientes ecuaciones para una molécula no lineal:

$$S_{rot.}^{no\ lineal} = R [\ln (8\pi^2/\sigma) + (3/2) \ln (2\pi k_B T/h^2) + (1/2) \ln (I_A I_B I_C) + (3/2)] \quad (25)$$

$$S_{rot.}^{no\ lineal} = R [(3/2) \ln (k_B T/h) - (1/2) \ln (ABC/\pi) - \ln (\sigma) + (3/2)] \quad (26)$$

$$C_{p,rot.}^{no\ lineal} = (3/2) R \quad (27)$$

$$[H(T) - H(0)]_{rot.}^{no\ lineal} = (3/2) RT \quad (28)$$

Para moléculas lineales (ecuación 24) se deben utilizar el siguiente conjunto de expresiones (29-31):

$$S_{rot.}^{lineal} = R [(8\pi^2 I k_B T/\sigma h^2) + 1] = R [\ln (k_B T/\sigma h B) + 1] \quad (29)$$

$$C_{p,rot.}^{lineal} = R \quad (30)$$

$$[H(T) - H(0)]_{rot.}^{lineal} = RT \quad (31)$$

Número de simetría externo Algunos programas computacionales tales como los paquetes *ab initio*, determinan la simetría molecular y el número de simetría externo (σ) automáticamente. No obstante si tal programa no está disponible (σ) puede ser determinado a mano. Con práctica, determinarlo es rápido si se está lo suficientemente familiarizado con la teoría de grupos [8], basta determinar el grupo puntual al que pertenece la molécula, luego él (σ) puede ser determinado de la Tabla II. Sin identificar el grupo puntual, es posible contar manualmente el número de orientaciones que la molécula como un rotor rígido intercambia solamente con átomos idénticos.

Función de partición vibracional A fin de completar el modelo del oscilador armónico/rotor rígido (OARR), se deben considerar las vibraciones moleculares. Como se indico en la discusión del *ZPE* ecuación (6), una molécula que contiene N átomos posee $3N-6$ frecuencias vibracionales ($3N-5$ para moléculas lineales). La función de partición viene dada por la ecuación (32), donde la productoria abarca todas las frecuencias vibracionales ν_i . Las correspondientes funciones termodinámicas están dadas por las ecuaciones (33-35).

$$Q_{vib.} = \prod_i \left(1 - e^{-h\nu_i/k_B T}\right)^{-1} \quad (32)$$

Cuadro 2. Números de simetría correspondientes a la simetría de los grupos puntuales.

Grupo	σ
$C_1, C_i, C_s, C_{\infty v}$	1
C_n, C_{nv}, C_{nh}	n
$D_{\infty h}$	2
D_n, D_{nh}, D_{nd}	2n
S_n	n/2
T, T_d	12
O_h	24
I_h	60

$$S_{vib.} = -R \sum_i \ln \left(1 - e^{-h\nu_i/k_B T} \right) + R \sum_i \frac{h\nu_i}{k_B T} \frac{(e^{-h\nu_i/k_B T})}{(1 - e^{-h\nu_i/k_B T})} \quad (33)$$

$$C_{p,vib.} = R \sum_i \left(\frac{h\nu_i}{k_B T} \right)^2 \frac{(e^{-h\nu_i/k_B T})}{(1 - e^{-h\nu_i/k_B T})^2} \quad (34)$$

$$[H(T) - H(0)]_{vib.} = RT \sum_i \left(\frac{h\nu_i}{k_B T} \right) \frac{(e^{-h\nu_i/k_B T})}{(1 - e^{-h\nu_i/k_B T})} \quad (35)$$

Función de partición electrónica A pesar de que algunas moléculas no poseen estados excitados electrónicamente de baja energía, pueden presentar estados electrónicos degenerados. Los radicales libres son un ejemplo muy común de estas especies químicas. Ellos poseen electrones no apareados en el estado fundamental y un espín electrónico neto de $S = n_{desapareados}/2$, donde $n_{desapareados}$ es el número de electrones desapareados. La multiplicidad o degeneración g , de tal estado es $g = (2S + 1)$. Utilizar la multiplicidad es equivalente a contar explícitamente todos los estados, incluyendo los degenerados. Por lo tanto si $Q_{elec.} = g$ es una constante y solo afecta al valor de la entropía: $S_{elec.} = R \ln(g)$ y $C_{p,elec.} = [H(T) - H(0)]_{elec.} = 0$. Dado que la mayoría de los radicales libres posee solo un solo electrón desapareado el efecto usual es aumentar la entropía en $R \ln(2)$. Además de las degeneraciones de espín, algunos estados poseen degeneraciones espaciales. Esta última situación es la más común en moléculas diatómicas. Las moléculas lineales con simetría espacial diferente de \sum (ej., Π o Δ) poseen una degeneración espacial de 2. Por ejemplo, el OH posee un estado fundamental de Π^2 de modo que su degeneración es $g = 2(espin) \times 2(espacial) = 4$. Si existen ambas degeneraciones espaciales y de espín, las degeneraciones de acoplamiento espín-orbita suelen ser significativas. La degeneración 4 del estado fundamental se divide a su vez en dos niveles doblemente degenerados separados $139, 2cm^{-1}$ [9]. En tales casos los estados excitados más bajos deben ser incluidos en los cálculos de las funciones termodinámicas. La función de partición de la ecuación (36), donde ϵ_i y g_i representan las energías de excitación (espectroscópica a T) y degeneraciones de los estados excitados g_0 y $\epsilon_0 \equiv 0$ representan la energía y degeneración del estado fundamental y la suma abarca todos los estados electrónicos

que están siendo considerados, incluido el estado fundamental. Las contribuciones a las funciones térmicas vienen expresadas por las ecuaciones (37-39). Este tratamiento supone de manera aproximada que las rotaciones y vibraciones no se ven afectadas por la excitación electrónica.

$$Q_{elec.} = \sum_i g_i \exp(-\epsilon_i/k_B T) \quad (36)$$

$$S_{elec.} = R \ln \sum_i g_i \exp(-\epsilon_i/k_B T) + R \frac{\sum_i g_i \epsilon_i/k_B T \exp(-\epsilon_i/k_B T)}{\sum_i g_i \exp(-\epsilon_i/k_B T)} \quad (37)$$

$$C_{p,elec.} = R \left(\frac{\sum_i g_i (\epsilon_i/k_B T)^2 \exp(-\epsilon_i/k_B T)}{\sum_i g_i \exp(-\epsilon_i/k_B T)} \right) - R \left(\frac{\sum_i g_i (\epsilon_i/k_B T) \exp(-\epsilon_i/k_B T)}{\sum_i g_i \exp(-\epsilon_i/k_B T)} \right)^2 \quad (38)$$

$$[H(T) - H(0)]_{elec.} = RT \frac{\sum_i g_i (\epsilon_i/k_B T) \exp(-\epsilon_i/k_B T)}{\sum_i g_i \exp(-\epsilon_i/k_B T)} \quad (39)$$

Conversión de unidades En la realización de los cálculos, numerosas dificultades prácticas surgen de la incompatibilidad de las unidades. Por otra parte además de las unidades correspondientes al sistema internacional, SI, actualmente están en uso muchas otras, generalmente por razones históricas. En la siguiente tabla se indican los factores de conversión para un conjunto de unidades seleccionadas.

Cuadro 3. Números de simetría correspondientes a la simetría de los grupos puntuales.

Cantidad	Unidad	Factor de Conversión	SI
energía	hartree(unidades atómicas)	2625,500	kJ/mol
energía	cal	4,184	J
energía	cm ⁻¹ (número de onda)	0,01196266	kJ/mol
energía	eV	96,48531	kJ/mol
energía	K (temperatura)	8,314511 × 10 ⁻³	kJ/mol
distancia	Å	10 ⁻¹⁰	m
distancia	bohr (unidades atómicas)	5,291772 × 10 ⁻¹¹	m
masa	uma (unidades atómicas)	1,660540 × 10 ⁻²⁷	kg
presión	bar	10 ⁵	Pa
presión	atm	101325	Pa
presión	Torr ó mmHg	133,32237	Pa
presión(densidad)	cm ⁻³ (a 298,15K; gas ideal)	4,16643 × 10 ⁻¹⁵	Pa
presión(densidad)	cm ⁻³ (a cualquier temperatura;gas ideal)	10 ⁶ k _B T	Pa
presión(densidad)	M ó mol/L (gas ideal)	10 ³ RT	Pa
momento dipolar	unidades atómicas	8,478358 × 10 ⁻³⁰	Cm
momento dipolar	D (debye)	3,335641 × 10 ⁻³⁰	Cm

Párametros Cinéticos El cálculo de las constantes de velocidad de reacción según la Teoría del Estado de Transición utiliza la siguiente expresión:

$$k(T) = \Gamma(T) \frac{k_B T}{\hbar} \frac{Q^{ET}(T)}{Q^{R1}(T) Q^{R2}(T)} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (40)$$

donde: $Q^{ET}(T)$, $Q^{R1}(T)$ y $Q^{R2}(T)$ son las funciones de partición totales para el estado de transición y los reactantes a la temperatura T . E_a es la energía de activación incluyendo las correcciones a la energía térmica y las correcciones a la energía de punto cero, k_B es la constante de Boltzmann y \hbar la constante de Plank. $\Gamma(T)$ en la ecuación (40) indica la correspondiente corrección por efecto túnel cuántico a la temperatura T . Determinar la constante de velocidad de una reacción bimolecular, mediante la expresión dada en la ecuación (40), requiere del computo adecuado de las funciones de partición tanto de reactantes como del estado de transición. De manera general, la función de partición $Q^X(T)$ de las especies X ($X = R1, R2$, ó del ET) pueden ser determinadas en términos de las funciones de partición traslacional $Q_{trans.}^X(T)$, rotacional $Q_{rot.}^X(T)$, electrónica $Q_{elec.}^X(T)$ y vibracional $Q_{vib.}^X(T)$:

$$Q^X(T) = Q_{trans.}^X(T) Q_{rot.}^X(T) Q_{elec.}^X(T) Q_{vib.}^X(T) \quad (41)$$

En este trabajo las funciones de partición son calculadas asumiendo que no existe rotación interna y utilizando los momentos de inercia y frecuencias vibracionales obtenidos de los cálculos mecano-cuánticos.

Energías de Activación La siguiente relación define las barreras de activación adiabáticas:

$$\Delta H^* = E_{ET} - E_R + ZPE_{ET} - ZPE_R \quad (42)$$

dónde E_{ET} y E_R representan las energías *ab initio* del estado de transición y de los reactantes y ZPE_{ET} y ZPE_R sus correspondientes correcciones a la energía de punto cero. La energía de activación es luego calculada como:

$$E_a = \Delta H^* + MRT \quad (43)$$

donde M es la molecularidad de la reacción (por ejemplo: $M = 1$ para una reacción unimolecular y $M = 2$ para reacciones bimoleculares) y T la temperatura a la cual la reacción es determinada experimentalmente.

Efecto túnel cuántico Las reacciones en las cuales intervienen transferencia de átomo de hidrógeno u otros átomos livianos, se caracterizan por presentar efectos túnel cuántico significativos. Dichos efectos deben ser considerados cuando las constantes de velocidad son calculadas. El efecto túnel cuántico resulta del acoplamiento a la coordenada de reacción de otros grados de libertad del sistema reaccionante, debido principalmente a la curvatura a lo largo de la coordenada de reacción. En estos casos, la separación de la coordenada de reacción de los

demás grados de libertad ya no es válida y puede ocurrir efecto túnel cuántico a través de los diversos pasos de reacción. Dado que el tratamiento mecano-cuántico de este efecto, en una superficie de energía potencial multidimensional, es muy complicado, la constante de velocidad según la teoría del estado de transición es calculada asumiendo la separabilidad del paso de reacción y su posterior corrección mediante el factor $\Gamma(T)$ expresado por la relación de Wigner [10], usando un método que es, en una primera aproximación, aplicable a cualquier forma de curva de potencial:

$$\Gamma(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{\nu^\ddagger}{k_B T} \right)^2 \quad (44)$$

donde ν^\ddagger es la frecuencia imaginaria correspondiente al estado de transición.

Código fuente El código fuente para el computo de las funciones de partición y las correspondientes propiedades termoquímicas derivadas de estas, a ser desplegado en el servidor se indica en el ANEXO.

Conclusiones

En este artículo se describe la implementación de un script para el cálculo de propiedades termoquímicas. Actualmente se encuentran finalizadas la etapas de construcción del script y su publicación en un servidor local. Este script permite el cálculo de las funciones de partición traslacional, vibracional, rotacional, y electrónica, para moléculas lineales y no lineales, como así también el cálculo de propiedades termoquímicas tales como la entropía, entalpía, capacidad calorífica a presión constante y coeficientes de velocidad para reacciones bimoleculares en fase gaseosa.

En los momentos actuales se hace necesario e imprescindible el uso de las nuevas tecnologías de la informática y las comunicaciones para la adquisición de conocimientos, estos insertados en adecuadas relaciones interdisciplinarias son necesarios para la adquisición más completa de una formación general e integral.

A través de las aplicaciones de la teoría se puede enseñar los conceptos de la misma de una manera empírica, logrando un mayor grado de profundización y retención por parte de los estudiantes, en este caso la mecánica estadística se logra exponer en una de sus aplicaciones más útiles, la realización de un script para el computo de propiedades termoquímicas.

Para finalizar, ponemos en evidencia, que el trabajo puede posibilitar no sólo la información y conocimiento de una herramienta de la informática, sino además el significado de la importancia del área de las Ciencias de la Computación en la Educación.

Por otra parte este desarrollo constituye un punto de partida para construir una herramienta de uso general, que puede extenderse fuera del contexto del Laboratorio de Química Computacional.

Referencias

1. Parnas, D. L.: Software Engineering Programmes are not Computer Science Programmes. *Annals of Software Engineering*. 6, 19-37 (1998)
2. Langtangen, H. P.: A Primer on Scientific Programming with Python 2nd ed. (2011)
3. <https://www.djangoproject.com/>
4. Basu, P., Basu A. y Marsh D.: Development of a Multimedia-Based Instructional Program. *Chemical Engineering Education*. 30, 272-277, (1996)
5. McDowell, S. A. C.: A Simple Derivation of the Boltzmann Distribution. *J. Chem. Educ.* 76, 1393, (1999)
6. Scott A.P. y Radom L.: Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of HartreeFock, MøllerPlesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.*, 100 (41), 16502–16513 (1996)
7. Cohen, E. R.; Taylor, B. N.: The 1986 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants. <http://physics.nist.gov/PhysRefData>. (1986)
8. Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*; 2nd ed.; Wiley–Interscience: New York. (1971)
9. Huber, K. P.; Herzberg, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*; van Nostrand Reinhold: New York (1979)
10. Wigner, E.P.: *Z. Phys. Chem., Abt. B*, 19, 203 (1932)