



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE QUÍMICA – INSTITUTO DE CIENCIAS

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO TERMOQUÍMICO DE LOS MONÓMEROS  
(1,1'-BIFENIL)-4,4'-DIALILCARBONATO Y  
1,4-DI(ACRILÓILOXIMETIL)BENCENO, Y DE UNO DE SUS  
PRECURSORES, EL [4-(HIDROXIMETIL)-FENIL]METANOL**

**TESIS**

Para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Área

**Fisicoquímica**

Presenta

**IBQ. Juan Rodríguez Santiago**

Director

**Dra. María Patricia Amador Ramírez**



**A QUIEN CORRESPONDA:**

Por este conducto la Comisión Revisora formada por el Dr. Henoc Flores Segura, Dr. Roberto Portillo y Reyes, Dra. Ana María Herrera González y la Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **“Estudio termoquímico de los monómeros (1,1'-bifenil)-4,4'-dialilcarbonato y 1,4-di(acritoiloximetil)benzeno, y de uno de sus precursores, el [4-(hidroximetil)-fenil]metanol”**, que presenta el alumno **Juan Rodríguez Santiago** para obtener el grado de Maestría en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los veinte días del mes de marzo del año dos mil diecinueve.

**ATENTAMENTE**

Dr. Henoc Flores Segura

Dr. Roberto Portillo y Reyes

Dra. María Ana Herrera González

Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez



El trabajo de investigación presentado en esta tesis fue desarrollado en el Laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, bajo la dirección de la Dra. María Patricia Amador Ramírez, con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través de una beca con número 462029.

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis del programa IV. Investigación y Posgrado. Apoyar a los programas de posgrado para lograr su incorporación al Padrón Nacional de Calidad. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2017-2021.



Los resultados de este trabajo han sido presentados en los siguientes congresos:

XXII SIMPOSIO INTERNO DEL POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS efectuado del 6 al 10 de noviembre de 2017 en el centro de Química del ICUAP de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Puebla.

3<sup>er</sup> COLOQUIO NACIONAL DE CALORIMETRÍA, ANÁLISIS TÉRMICO Y TERMOQUÍMICA efectuado del 11 al 23 de abril de 2018 en la Universidad del Mar campus Puerto Ángel. Puerto Ángel Pochutla, Oaxaca.

XXIII SIMPOSIO INTERNO DEL POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS efectuado del 15 al 19 de octubre en el centro de Química del ICUAP de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Puebla.

6<sup>o</sup> ENCUENTRO INTERNO CON LA CALORIMETRÍA efectuado el 26 de noviembre de 2018 en la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Puebla

# DEDICATORIA

A mi madre

Clarivel Santiago Sánchez

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecerte mamá por el apoyo incondicional que me has dado a lo largo de mi vida, porque velaste mis sueños y nunca dejaste de creer en mí, no me alcanza la vida para devolverte lo que has hecho por mí, todo lo que tengo es gracias a ti.

A mis tíos Sagarío, Alí, Eneida, por su cariño, a mis primos Luis y Jared, a Josue y Kenia, para mí son como hermanos por todos los momentos que hemos pasado juntos.

A la Dra. Paty por darme la oportunidad de realizar la maestría en el laboratorio de termoquímica, por sus consejos, apoyo y por creer en mí.

A Jaime y Fer, por su amistad, paciencia, experiencia y todos los conocimientos que me han brindado sin esperar nada a cambio. Siempre pienso que de todas las personas que pude haber conocido al llegar a Puebla, tuve la buena fortuna de conocerlos a ustedes y siempre estaré agradecido, y al Omar por todas sus ocurrencias diarias, a veces un poco inoportunas pero siempre nos hacen reír.

Un apartado especial para Marisol Gomez Santos, por apollarme, aguantarme todos estos años, soy una persona que comete muchos errores y por eso aprecio cada momento que decides compartir conmigo, me siento muy afortunado por haberte conocido.

A mis amigos Uzziel, Lidia, Ángel (El Nigga), Judit, a pesar del tiempo que he estado lejos son amigos imposibles de olvidar, al Doc Francisco (Poison) y la Dra. Eli porque con ustedes empecé este proyecto de vida.

Y a la comisión revisora: Dr. Henoc Flores Segura, por recomendaciones, consejos y tiempo para revisar la tesis, a la Dra. Ana María Herrera González por su paciencia durante mi estancia en laboratorio de polímeros de la UAEH, a la Dra. Elsa Adriana Camarillo por su disposición, tiempo y sugerencias durante la revisión de la tesis y al Dr. Roberto Portillo por sus recomendaciones.

*“Somos la suma de todos los momentos que hemos experimentados con las personas que hemos conocido”*

# ÍNDICE

<b>ÍNDICE</b>	<b>3</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>9</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>10</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>11</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>13</b>
2.1. Objetivo general	13
2.2. Objetivos específicos	13
<b>3. ANTECEDENTES</b>	<b>14</b>
3.1. Compuestos de estudio	14
3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido	16
3.2.1. Determinación de la pureza, entalpía de fusión y temperatura de fusión.	19
3.2.2. Medición de la capacidad calorífica	22
3.2.3. Método absoluto de los dos pasos	23
3.3. Análisis Termogravimétrico	24
3.3.1. Cálculo de entalpías de cambio de fase	24
3.4. Calorimetría de combustión	26
3.4.1. Termograma de combustión	29
3.4.2. Energía de combustión	31
3.4.3. Corrección a un proceso isotérmico	31
3.4.4. Correcciones al estado estándar	34
<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>36</b>
4.1. Síntesis, purificación y caracterización de los monómeros	36
4.1.1. (1,1'-bifenil)-4,4',-dialilcarbonato [11bP-44dAC]	36
4.1.2. 1,4-bis(acrililoximetil)benceno [1,4-BAMB]	37
4.2. Calorimetría Diferencial de Barrido	37
4.2.1. Calibración del calorímetro diferencial de barrido	37
4.2.2. Pureza, temperatura de fusión y entalpía de fusión por DSC	38
4.2.3. Determinación de la capacidad calorífica en fase cristalina a presión constante	39
4.3. Calorimetría de combustión	39
4.3.1. Calibración del calorímetro de combustión	39
4.3.2. Experimentos de combustión de los compuestos estudiados	40
4.4. Análisis Termogravimétrico	41
4.4.1. Calibración del equipo y validación del método	41
4.4.2. Experimentos de termogravimetría	42
<b>5. RESULTADOS</b>	<b>43</b>
5.1. Caracterización espectroscópica.	43

5.1.1.	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN <sup>1</sup> H)	43
5.1.2.	Espectroscopia Infrarroja (IR)	44
<b>5.2.</b>	<b>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</b>	<b>46</b>
5.2.1.	Determinación de la pureza, temperatura de fusión y entalpía de fusión	46
5.2.2.	Capacidad calorífica en fase cristalina	50
<b>5.3.</b>	<b>Termogravimetría</b>	<b>54</b>
<b>5.4.</b>	<b>Calorimetría de combustión</b>	<b>58</b>
5.4.1.	Cálculo de la entalpía de combustión molar estándar	62
5.4.2.	Cálculo de la entalpía de formación molar estándar	62
<b>5.4.3.</b>	<b>Entalpía estándar de formación en fase gaseosa.</b>	<b>64</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>65</b>
<b>7.</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>66</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Esquema de síntesis del 11bP-44dAC.-----	15
Figura 3.2. Síntesis del 1,4-BAMB.-----	15
Figura 3.3. Estructuras de los compuestos estudiados. -----	16
Figura 3.4. Esquema de un DSC de flujo de calor con sistema de medición tipo torre. -----	17
Figura 3.5 DSC-Q2000 de TA instruments -----	18
Figura 3.6. Esquema de un Dsc de compensación de potencia. -----	18
Figura 3.7. DSC 8000 de Perkin Elmer.-----	19
Figura 3.8. Efecto de impurezas en los picos de fusión.-----	20
Figura 3.9. Región de baja concentración de un diagrama eutéctico simple. -----	21
Figura 3.10. Esquema de un calorímetro de combustión. -----	28
Figura 3.11. Esquema de la bomba tipo semi-micro -----	28
Figura 3.12. Representación esquemática del aumento de temperatura en una curva típica de temperatura-tiempo de un calorímetro isoperibólico. -----	30
Figura 3.13. Ruta teórica para determinar el $\Delta U_{IBP}$ . -----	33
Figura 3.14. Esquema general para el cálculo de $\Delta cU^\circ$ .-----	34
Figura 5.1. Espectro de $^1\text{H}$ RMN del 11bP-44dAC.-----	43
Figura 5.2. Espectro $^1\text{H}$ RMN del 1,4-BAMB. -----	44
Figura 5.3. Espectro infrarrojo del 11bP-44dAC.-----	45
Figura 5.4. Espectro Infrarrojo del 1,4-BAMB.-----	45
Figura 5.5. Termograma del primer análisis del 11bP-44dAC.-----	46
Figura 5.6. Termograma del primer análisis del 1,4-BAMB. -----	47
Figura 5.7. Termograma del 11bP-44dAC después del proceso de purificación. ---	48
Figura 5.8. Termograma del 1,4-BAMB después del proceso de purificación. -----	48
Figura 5.9. Termograma del 4-HMFM con la muestra tomada del frasco del proveedor.-----	49
Figura 5.10 Termograma característico para calcular la capacidad calorífica en función de la temperatura-----	51
Figura 5.11. Gráfico de capacidad calorífica vs $T$ de cada compuesto.-----	53
Figura 5.12. Gráfico de residuales del 1,4-BAMB. -----	53
Figura 5.13. Termograma característico de un experimento de TGA. -----	54
Figura 5.14. Ruta teórica para determinar la entalpía de sublimación a $T=298.15\text{ K}$ .57	

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4-1 Métodos utilizados para determinar $x$ , $T_{fus}$ , $\Delta_{fus}H_m$ . -----	38
Tabla 4-2 Metodología implementada para determinar las capacidades caloríficas -----	39
Tabla 5-1 Resultados obtenidos por DSC para la pureza, entalpía de fusión y temperatura de fusión-----	49
Tabla 5-2 Correlación de $T_{fus}$ y $\Delta_{fus}H_m$ entre los compuestos estudiados. -----	50
Tabla 5-3 Capacidad calorífica en fase cristalina de los compuestos estudiados ---	51
Tabla 5-4. Ecuaciones de capacidad calorífica en fase cristalina con su intervalo de validez.-----	54
Tabla 5-5. Valores de la velocidad de pérdida de masa obtenidos por TGA para el 11bP-44dAC.-----	55
Tabla 5-6. Valores de la velocidad de pérdida de masa obtenidos por TGA para el 4-HMFM. -----	55
Tabla 5-7. Valores de la velocidad de pérdida de masa obtenidos por TGA para el 1,4-BAMB.-----	56
Tabla 5-8 Entalpías de cambio de vaporización y sublimación obtenidas por TGA. -----	57
Tabla 5-9 Valores de los experimentos de combustión realizados para el 4-HMFM a $T=298.15$ K y $p=0.1$ Mpa -----	59
Tabla 5-10 Valores obtenidos de los experimentos de combustión del 11bP-44dAC a $T=298.15$ K y $p=0.1$ Mpa-----	60
Tabla 5-11 Valores obtenidos de los experimentos de combustión del 1,4-BAMB a $T=298.15$ K y $p=0.1$ Mpa -----	61
Tabla 5-12 Resultados de energía, entalpía de combustión molar estándar, entalpía de formación molar estándar en fase cristalina y en fase gaseosa a 298.15 K. -----	63
Tabla 5-13 Entalpías de formación molar en fase gaseosa a $T= 298.15$ K -----	64

# 1. INTRODUCCIÓN

Desde hace varios años, con el desarrollo de nuevos materiales y sus diferentes aplicaciones en la vida humana, la ciencia de los materiales se ha convertido en un aspecto central para distintas áreas de la ciencia y tecnología. El transporte, la vivienda, la ropa, la comunicación, la recreación y la producción de alimentos están influenciados en un grado u otro por los materiales.

En la actualidad, existe un interés creciente por los "Biomateriales" para satisfacer la demanda creciente de materiales necesarios para las áreas relacionadas con la salud [1]. En la fabricación de éstos es imprescindible el conocimiento de las propiedades de las sustancias utilizadas en su fabricación, las cuales son indispensables para poder estudiar el proceso desde el punto de vista cinético y termodinámico, y así poder llegar a un diseño óptimo que lleve a la producción de dichos materiales.

La termodinámica, la cual estudia los sistemas en equilibrio, ayuda a comprender las transformaciones de las diferentes manifestaciones de la energía y los cambios originados en las propiedades de la materia [2]. El estudio de dichos cambios en sus propiedades y la aplicación de las leyes de la termodinámica dio origen a la termoquímica, la cual estudia las características energéticas de un proceso fisicoquímico relacionado los cambios que ocurren a nivel molecular.

Las propiedades termoquímicas adquieren una gran relevancia en el momento del diseño y optimización de procesos químicos. Por ejemplo, una de las propiedades más importantes es la entalpía estándar de formación, la cual permite calcular la energía de reacción a una temperatura determinada. La capacidad calorífica permite calcular estas energías a diferentes temperaturas. Por otro lado, si lo que se quiere es planear un proceso de separación, se debe recurrir a las propiedades de cambio de fase.

Los valores de las propiedades termoquímicas están determinados por la estructura molecular de las sustancias, por ello las entalpías estándar de formación proporcionan una medida de la estabilidad relativa de las moléculas. Las tendencias observadas en las propiedades termoquímicas para una serie de compuestos se pueden comprender a partir del análisis de la estructura, de la conformación, de la densidad electrónica y de otras características moleculares.

La determinación de las propiedades termoquímicas se puede llevar a cabo por diferentes técnicas de análisis térmico y calorimetría, las cuales pueden proporcionar

información experimental muy exacta que a menudo no se pueden obtener por otro método.

Las propiedades termoquímicas de muchos compuestos, sobre todo para los más comunes, se encuentran tabulados. Sin embargo, los valores para una gran infinidad de ellos no lo están. Por ello diferentes grupos de investigación a nivel mundial realizan estudios experimentales y teóricos para contribuir a la determinación de diversas propiedades para diferentes sustancias. El laboratorio de termoquímica de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla se ha encargado de estudiar una amplia variedad de compuestos con diversas aplicaciones, como son ftalmidas [3], anhídridos, cumarinas, por mencionar algunos.

En el presente trabajo se estudiaron dos compuestos no comerciales, que se sintetizaron con la asesoría de un grupo de investigación de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, uno de ellos es un carbonato orgánico, (1,1'-bifenil)-4,4'-dialilcarbonato y el otro un derivado acrílico 1,4-di(acriloiloximetil) benceno. Así también se determinaron las propiedades termoquímicas de uno de los reactivos en la síntesis del derivado acrílico, [4-(hidroximetil)-fenil]metanol, el cual se adquirió comercialmente. Los dos primeros compuestos, funcionan como monómeros, ya que con ellos se han sintetizado polímeros, los cuales se han reportado con posibles aplicaciones como materiales en el área odontológica. La obtención de los valores de sus propiedades termoquímicas permitiría ampliar la base de datos de estas propiedades para poder calcular propiedades termodinámicas necesarias para estudiar el equilibrio de las reacciones de obtención de materiales donde se investigan los compuestos analizados.

Las propiedades obtenidas para los compuestos mencionado son capacidad calorífica, temperatura y entalpía de fusión, entalpías de vaporización y sublimación, energía y entalpía estándar de combustión y las entalpías estándar de formación en fase cristalina y gaseosa.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo general

Determinar las propiedades termoquímicas de dos compuestos involucrados en la síntesis de resinas poliméricas y de uno de sus precursores.

### 2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar, caracterizar y obtener con una alta pureza a los compuestos 1,4-di(diacriloiloximetil)benceno [1,4-BAMB] y (1,1'-bifenil)-4,4'-dialilcarbonato [11bP-44dAC].
- Mediante la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), determinar la pureza, la entalpía de fusión, temperatura de fusión y la capacidad calorífica en fase cristalina, de los dos compuestos sintetizados, 1,4-BAMB y 11bP-44dAC, y del precursor [4-(hidroximetil)-fenil]metanol [4-HMFM].
- Determinar la energía de combustión específica en un calorímetro de combustión de bomba semi-micro, a partir de los valores obtenidos, calcular la entalpía de formación en fase cristalina de los tres compuestos en estudio.
- Por termogravimetría, obtener sus entalpías de sublimación a 298.15 K.
- Obtener las entalpías de formación en fase gaseosa de los tres compuestos, a partir de información experimental obtenida previamente.

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1. Compuestos de estudio

En la producción de nuevos materiales es necesario conocer las propiedades termoquímicas de los compuestos utilizados como precursores, así como el comportamiento del mismo material en función de la temperatura. Esta información es fundamental para el aseguramiento del desempeño de los materiales, para una determinada aplicación y para el posterior diseño industrial del proceso de obtención de estos. Un ejemplo son los carbonatos orgánicos, los cuales han obtenido un interés creciente en los últimos tiempos, porque pueden ser utilizados para manufacturar diferentes productos como policarbonatos y poliuretanos. A pesar de la importancia de los carbonatos, la información termodinámica sobre ellos es muy limitada [4].

De acuerdo con lo antes mencionado, uno de los dos compuestos estudiados en el presente trabajo es el monómero [(1,1'-bifenil)-4,4'-dialilcarbonato (11bP-44dAC)], el cual es un sólido blanco fácilmente obtenido con altos rendimientos (90%). Éste puede ser polimerizado para obtener materiales poliméricos altamente entrecruzados, con una posible aplicación como resinas odontológicas, además de otras aplicaciones en la manufactura de cascos para astronautas, CD/DVD, piezas de automóviles, ventanas antibalas, lentes oftálmicas y máscaras de soldadura.

En el presente trabajo, el 11bP-44dAC se sintetizó bajo la asesoría del grupo de investigación de polímeros de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) [5]. El esquema de la síntesis efectuada se muestra en la figura 3.1. En él se puede apreciar que el compuesto se obtiene a partir del 4,4'-bifenol y el alilcloroformiato. Las propiedades termoquímicas del 4,4'-bifenol ya han sido reportados por Verevkin *et al* [6]. Los valores reportados en el trabajo son entalpías estándar de combustión y formación, así como, las entalpías de fusión y sublimación. En cuanto al alilcloroformiato no se encontraron reportes de estudios termoquímicos, seguramente por ser un compuesto altamente tóxico.

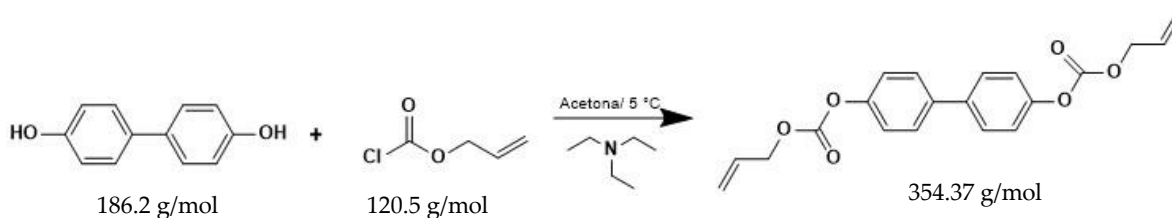


Figura 3.1. Esquema de síntesis del 11bP-44dAC.

El otro compuesto estudiado en el presente trabajo, es el 1,4-di(acrililoximetil)benceno [1,4-BAMB]. Este es un compuesto que pertenece a la clase de ésteres acrílicos, los cuales debido a su versatilidad pueden ser utilizados en la producción de recubrimientos adhesivos y resinas dentales. Particularmente el (1,4-BAMB), es usado en la formación de redes poliméricas con poli(metilmacrilato) que tiene una alta estabilidad a los cambios en la temperatura. Su potencial aplicación está orientada a la formulación de resinas dentales [7].

Este compuesto, al igual que el 11bP-44dAC, no es un producto comercial, razón por la cual para realizar el presente trabajo se tuvo que sintetizar ambos monómeros. Su obtención también se efectuó bajo la asesoría del grupo de investigación de polímeros de la UAEH. La reacción de síntesis se muestra en la Figura 3.2; como se puede apreciar, se obtuvo a partir del [4-(hidroximetil)fenil]metanol (4-HMFM) y el cloruro de acrililo. Respecto de las propiedades termoquímicas de los reactivos, durante la revisión bibliográfica, únicamente se encontraron valores de entalpías estándar de combustión y de formación en fase cristalina del 4-HMFM, obtenidas por Parks y Mosher [8]. Para el cloruro de acrililo, no se encontraron reportes de propiedades termoquímicas.

Al tratarse de compuestos de síntesis (1,4-BAMB y 11bP-44dAC) no se encuentran comercializados, por lo que aún no existen datos sobre sus propiedades termoquímicas.

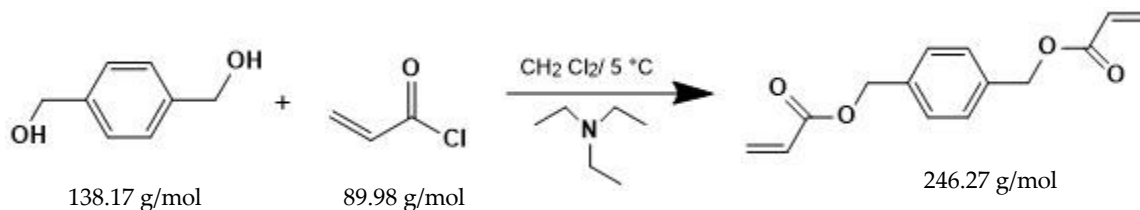


Figura 3.2. Síntesis del 1,4-BAMB.

Los compuestos cuyas propiedades termoquímicas fueron determinadas en el presente trabajo se muestran en la Figura 3.3.

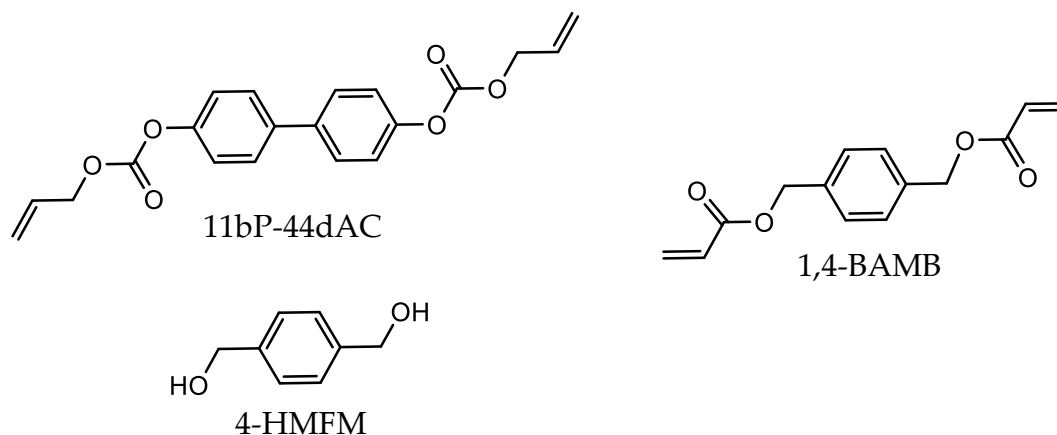


Figura 3.3. Estructuras de los compuestos estudiados.

### 3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) es una de las técnicas de análisis térmico más importantes en la determinación de propiedades termoquímicas, debido a su versatilidad y capacidad para proporcionar información detallada sobre las propiedades físicas o químicas asociadas a cambios de fase de una sustancia o una reacción química [9]. Un análisis por DSC mide la transferencia de calor en función del tiempo (a presión constante) cuando una muestra se calienta, se enfría o se mantiene a una temperatura constante. La información obtenida por DSC nos permite cuantificar la capacidad calorífica, la cinética, temperaturas y entalpías de cambio de fase, pureza y temperaturas de transiciones cristalinas o vítreas, energías de reacción. Además, las propiedades antes mencionadas nos ayudan a la formulación de ecuaciones de estado, al entendimiento de la estructura de los compuestos en fase sólido y al cálculo indirecto de propiedades relacionadas, que en muchos casos son difíciles de medir experimentalmente [10].

En la calorimetría diferencial de barrido se coloca una sustancia de estudio y una referencia inerte y se registra la energía necesaria para mantener ambas a la misma temperatura durante un calentamiento programado [11]. A través de esta

medición se obtienen gráficos de flujo de calor contra la temperatura llamados termogramas, en los cuales se pueden observar picos endotérmicos o exotérmicos, que corresponden a cambios físicos o químicos en las sustancias.

De acuerdo con el principio de funcionamiento hay dos tipos de calorímetros diferenciales de barrido, los de flujo de calor y los de compensación de potencia. Para este trabajo se utilizaron ambos tipos, a continuación, se hablará brevemente sobre sus fundamentos.

En los calorímetros diferenciales de flujo de calor existe un intercambio de calor con el entorno, a través de un sistema de conducción de calor que tiene una resistencia térmica bien definida. Este sistema pueden ser tipo disco, torre o cubo. El equipo usado en este trabajo es un DSC-Q2000 de TA Instruments, que utiliza un sistema de torre. En este el intercambio de calor se lleva a cabo a través de pequeños cilindros huecos, que a su vez sirven de soporte para la muestra y referencia, como se ilustra en la Figura 3.4. Es importante mencionar que en este tipo de calorímetro tanto la muestra como la referencia, se localizan en el mismo horno.

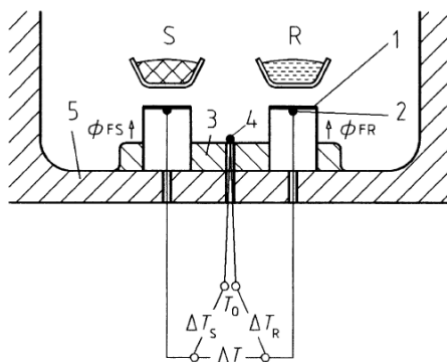


Figura 3.4. Esquema de un DSC de flujo de calor con sistema de medición tipo torre.

1) Plataforma elevada para la muestra de referencia, 2) Termopar de área cromada, 3) Caja, 4) Termopar cromado, 5) Horno plateado, S) Muestra, R) Referencia,  $\Delta T$ ) Diferencia de temperatura en la plataforma,  $T_0$ ) Temperatura del cuerpo del horno.

La característica principal de este sistema de medición es que el flujo de calor pasa desde la parte inferior del horno a través de las paredes delgadas de ambos cilindros hasta la parte superior de éstos. Con ello se logra que la ruta de conducción, que en este caso es la principal forma de transferencia de calor, sea muy corta, lo que

permite velocidades de calentamiento y enfriamiento rápidas. La intensidad del intercambio de calor resultante  $\Phi$ , se obtiene a través de la medición de la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, ya que  $\Phi$  es directamente proporcional a tal diferencia [12]. Una fotografía del equipo utilizado muestra en la Figura 3.5.

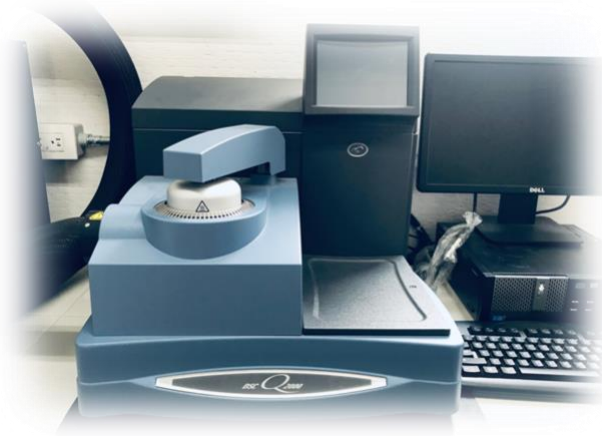


Figura 3.5 DSC-Q2000 de TA instruments

En el caso del Dsc cuyo principio de funcionamiento es la compensación de potencia, el calor a ser medido es compensado con energía eléctrica, ya sea por incrementos o decrementos en la misma. El sistema de medición, a diferencia de los Dsc de flujo de calor, consiste en dos microhornos individuales en los cuales se colocan la muestra y referencia, y que se encuentran sobre un bloque de aluminio que funciona como termostato. Los hornos están fabricados con una aleación de iridio-aluminio y cada uno tiene un sensor de temperatura. En la Figura 3.6 se representa esquemáticamente este tipo de calorímetro.

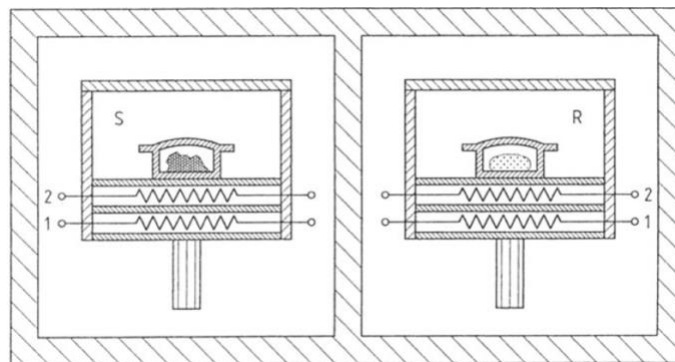


Figura 3.6. Esquema de un Dsc de compensación de potencia.

Donde: S Sistema de medición de muestra con el crisol de la muestra, horno y tapa, R Sistema de medición de referencia con el crisol de la muestra, horno y tapa, 1 cable calentador, 2 resistencia. Ambos sistemas de medición se encuentran separados uno del otro.

En el sistema de compensación de potencia, cada diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) que aparece entre la muestra y la referencia, es inmediatamente compensada por un cambio correspondiente en la energía eléctrica suministrada. El instrumento utilizado en este trabajo para realizar las mediciones de algunas propiedades termoquímicas, fue un DSC-8000 de Perkin Elmer como el que se muestra en la Figura 3.7.



Figura 3.7. DSC 8000 de Perkin Elmer.

### **3.2.1. Determinación de la pureza, entalpía de fusión y temperatura de fusión.**

Para poder determinar las propiedades termoquímicas de un compuesto con la mayor precisión y exactitud posible, se requiere que este tenga una alta pureza (fracción molar). La pureza de un compuesto se puede obtener por varios métodos, como son la calorimetría diferencial de barrido, HPLC y cromatografía de gases.

En DSC la pureza se puede determinar con cierta precisión, si el compuesto a analizar no supera el 3% de impurezas (en porcentaje molar), de lo contrario las ecuaciones utilizadas para el cálculo de la fracción molar, no son válidas, ya que en su deducción se realizan ciertas suposiciones. Una pureza por arriba del 98% minimiza los errores en este cálculo de acuerdo con Plato y Glasgow [13].

El cálculo de pureza por DSC, se fundamenta en la propiedad coligativa “descenso en el punto de congelación”. Como se sabe, la presencia de impurezas en el sólido disminuye la temperatura de fusión con respecto a la que tendría el compuesto puro. Además, se amplía el intervalo de temperatura cuando el compuesto impuro se funde, ya que un compuesto cien por ciento puro debe fundir a una temperatura constante. Como se mencionó en un apartado anterior, por DSC se obtienen termogramas  $dq/dT$  vs  $T$ , y la presencia de impurezas repercuten directamente en la anchura del pico de fusión, como podemos apreciar en la Figura 3.8.

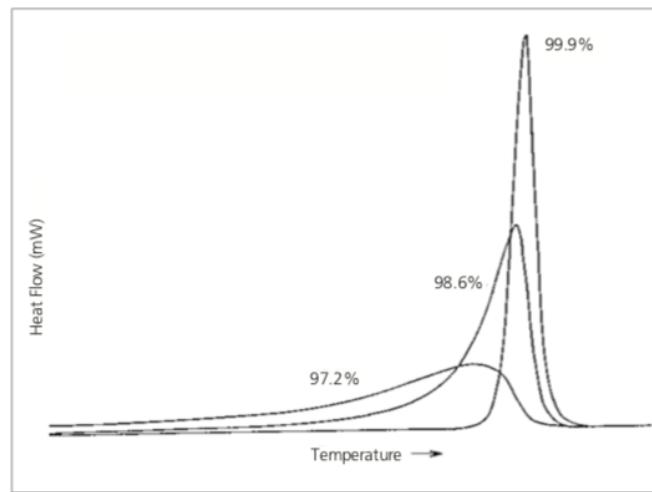


Figura 3.8. Efecto de impurezas en los picos de fusión [14].

Para establecer la pureza de un compuesto mediante el descenso del punto de congelación, es necesario calcular la magnitud del descenso de la temperatura en el punto de congelación debido a la adición de un soluto A, con respecto al compuesto en estado puro. Considerando las ecuaciones termodinámicas válidas en el equilibrio de fases sólido-líquido, un comportamiento ideal de la disolución líquida (compuesto-impureza) y que no se forma una disolución sólida (compuesto-impureza), la fracción molar de la impureza se puede expresar mediante la ecuación 3.1.

$$T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^* = \frac{x_2^* R (T_{\text{fus}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}}, \quad (3.1)$$

donde:  $T_{\text{fus}}^*$  es la temperatura de fusión del componente puro,  $T_{\text{fus}}$  es la temperatura de fusión de la disolución,  $x_2^*$  es la fracción molar de la impureza,  $R$  es la constante



esta ecuación es la que se utiliza en calorimetría diferencial de barrido, para obtener la pureza del compuesto ( $1-x_2^*$ ). Si se observa, se puede graficar  $T_{\text{fus}}$  contra  $1/F$  para obtener una línea recta, cuya pendiente contiene la fracción molar de la impureza  $x_2^*$ , mientras que la  $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m,A}}$  corresponde al área del pico de fusión del termograma y el punto en la intersección corresponde a  $T_{\text{fus}}^*$ .

### 3.2.2. Medición de la capacidad calorífica

Cuando a un sistema se le suministra una cantidad de energía en forma de calor  $Q$ , el sistema incrementa su temperatura  $T$ . Se define entonces la capacidad calorífica como el cociente entre la cantidad de calor y el incremento de temperatura que experimenta el sistema. La relación límite de  $q$  a  $\Delta T$  ya que ambas cantidades tienden a cero [15].

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{q}{\Delta T} \right) = \frac{\delta Q}{\delta T}, \quad (3.5)$$

dato que el calor transferido depende de las condiciones a la cual se lleva este proceso, a volumen o presión constante, la capacidad calorífica se puede expresar respectivamente como:

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (3.6)$$

$$C_v = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad (3.7)$$

la ecuación (3.6) expresa la capacidad calorífica a presión constante y la (3.7) a volumen constante.

La magnitud de la capacidad calorífica de una sustancia depende de su capacidad para almacenar energía y esta capacidad depende de los diferentes movimientos moleculares. Aunque es muy difícil medir la energía promedio contenida en las moléculas, es relativamente sencillo medir un cambio en su temperatura como consecuencia de la energía que se le añade [16].

La importancia del conocimiento de la capacidad calorífica de un material en función de la temperatura, es sin duda la base para la determinación de cualquier otro valor de las propiedades termodinámicas. Por ejemplo, en las correcciones al estado estándar para los datos obtenidos por calorimetría de combustión y a nivel industrial, si se desea llevar un proceso a una diferente temperatura, es fundamental el conocimiento de la capacidad calorífica en función de la temperatura.

La  $C_p$  se puede obtener con un calorímetro diferencial de barrido debido a que esta propiedad es directamente proporcional a la variación de temperatura en las regiones de un gráfico de flujo de energía contra temperatura, donde no haya cambios de fase.

Existen diferentes metodologías para la medición de las capacidades caloríficas, como el método clásico de los tres pasos, el método absoluto de los dos pasos, el método de la temperatura modulada. En este trabajo se emplea el método absoluto de los dos pasos.

### 3.2.3. Método absoluto de los dos pasos

Este método consiste en determinar el factor de calibración  $K_\Phi(T)$ , utilizando la capacidad calorífica del  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ , también conocido como zafiro sintético. El primer paso es realizar un barrido que conocemos como "línea base", el cual consiste en realizar un calentamiento con la celda de referencia y de muestra con porta muestras de aluminio vacíos, con este procedimiento se registra  $\Phi_0$ . El segundo paso consiste en realizar un barrido con la muestra de interés con una masa  $m_{\text{muestra}}$ , en el cual se registra  $\Phi_{\text{muestra}}$  a una velocidad de calentamiento  $\beta$ . Con estos parámetros, podemos utilizar la ecuación 3.8 para calcular su capacidad calorífica.

$$c_{p_{\text{muestra}}} = \frac{K_\Phi(T) \cdot (\Phi_{\text{muestra}} - \Phi_0)}{\beta \cdot m_{\text{muestra}}}, \quad (3.8)$$

Este método puede ser favorable, ya que la incertidumbre de las mediciones de la capacidad calorífica debería ser muy cercana a la del material de calibración. Por otro lado, la calidad de las mediciones está intensamente influenciada por posibles diferencias en las conductividades térmicas y las condiciones de transferencia de calor de ambas sustancias. El equipo seleccionado para determinar realizar estas mediciones fue el DSC 8000 de Perkin Elmer mostrado en la figura 3.7.

### **3.3. Análisis Termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) ha sido definido por la Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría, como una técnica en la cual el cambio en la masa de una sustancia, se mide en función de la temperatura mientras que se somete a una velocidad de calentamiento programada [17].

De manera general, la muestra se coloca sobre un pequeño crisol que se acopla a una microbalanza y un horno móvil que rodea a la muestra y la microbalanza. El experimento más sencillo de TGA sería calentando la muestra en presencia de aire atmosférico pero la muestra podría reaccionar con el aire y oxidarse, por lo que usualmente se recomienda utilizar un gas como nitrógeno o argón. Por otro lado tenemos a los crisoles, que pueden ser de aluminio, cerámica o platino, siendo este último una de las mejores opciones, puesto que es inerte frente a la mayoría de los gases y funde a una temperatura de 2042 K. Además, los crisoles de platino pueden ser limpiados con ácidos fuertes sin reacción alguna, son delgados y mantienen una baja capacidad calorífica, siguiendo así la temperatura del horno sin retraso en la misma.

La medición de la temperatura la realiza un termopar y la recolección de datos se efectúa por medio de una computadora para grabar las dos señales obtenidas: la velocidad de pérdida de masa y temperatura. Las señales analógicas de masa y temperatura se digitalizan y las mismas se presentan en un gráfico en la pantalla; estas señales se pueden analizar mediante un software. Las señales de pérdida de masa pueden deberse a cambios químicos (descomposición) o a cambios físicos, (sublimación o vaporización), lo cual nos permite determinar entalpías de cambios de fase.

#### **3.3.1. Cálculo de entalpías de cambio de fase**

La termogravimetría puede ser utilizada como una técnica indirecta para el cálculo de la entalpía de vaporización, que nos proporciona información sobre las fuerzas intermoleculares de la fase líquida. Esto se puede lograr gracias a la dependencia de la presión de vapor con la temperatura.

La variación de la presión de vapor en función de la temperatura para un compuesto puro, en regiones donde hay un equilibrio de fases, está dada a través de la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m}{T\Delta_{\alpha}^{\beta}V}, \quad (3.9)$$

donde  $p$  es la presión de equilibrio entre dos fases,  $\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m$  y  $\Delta_{\alpha}^{\beta}V$  son la entalpía molar y el cambio de volumen respectivamente, al cambiar de la fase  $\alpha$  a la  $\beta$ . La ecuación (3.9) da la pendiente de las líneas de equilibrio sólido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor en el diagrama de fases  $P$  vs  $T$  para un compuesto puro. En un proceso de cambio de fase de sólido a vapor o de líquido a vapor, el volumen molar del vapor es muy grande comparado con el volumen del sólido o del líquido (lejos del punto crítico), entonces  $\Delta_{\alpha}^{\beta}V$  en la ecuación 3.9, tomará el valor del volumen molar del vapor  $V$ . Si la presión no es muy alta, podemos asumir un comportamiento ideal del vapor y la ecuación (3.9) se convierte en la ecuación (3.10) [18].

$$\frac{d \ln p}{dT} = -\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m}{RT^2}, \quad (3.10)$$

la ecuación (3.10) se conoce como ecuación de Clausius-Clapeyron, donde  $R$  es la constante de los gases. Si integramos esta ecuación, se obtiene:

$$\ln p = C - \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.11)$$

y podríamos determinar gráficamente el valor de la entalpía de cambio de fase si conociéramos el valor de la presión de vapor a diferentes temperaturas.

La presión de vapor de sólidos o líquidos a diferentes temperaturas es una propiedad que no es fácil determinar experimentalmente. Por ello, muchas veces lo que se determina es otra propiedad que sea proporcional a la presión. En el caso de la termogravimetría, la velocidad de pérdida de la masa,  $dm/dt$ , de una sustancia es proporcional a la presión de vapor de ésta. Esta dependencia puede expresarse por la ecuación de Langmuir:

$$\frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{A} = p\alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}, \quad (3.12)$$

donde  $dm/dt$  es la velocidad de pérdida de masa a la temperatura  $T$ ,  $A$  es el área expuesta de la muestra durante el cambio de fase,  $p$  es la presión de vapor de la muestra,  $M$  es la masa molar del compuesto y  $\alpha$  es un coeficiente de evaporación, cuyo valor, en el vacío, es la unidad.

Pieterse y Focke proponen otra ecuación de dependencia entre la presión de vapor y la velocidad de pérdida de masa, mostrada en la ecuación (3.13):

$$\frac{dm}{dt} = \left(\frac{M_A S}{RT}\right) P_A D_{AB}, \quad (3.13)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $S = A/z$  y  $A$  es el área expuesta de la muestra durante el cambio de fase, y  $z$  es la altura del tubo ocupado por el gas [19]. Sustituyendo la ecuación 3.13 en la ecuación 3.11, obtenemos:

$$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = B' - \frac{\Delta H_m}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (3.14)$$

donde  $B'$  es igual a  $\ln(DMS/R) + C$ , y  $B'$  incluye el efecto difusional y en termogravimetría se puede utilizar para calcular las entalpías de cambio de fase, tanto en condiciones isotérmicas como dinámicas [20].

### 3.4. Calorimetría de combustión

La calorimetría de combustión es la técnica más utilizada para obtener la entalpía molar estándar de formación de un compuesto. Por esta técnica se puede determinar con exactitud y precisión, la cantidad de energía de una reacción de combustión de compuestos que contienen en su estructura átomos de carbono, hidrógeno oxígeno, nitrógeno, azufre, cloro, bromo, flour y yodo, debido a que se puede llegar a caracterizar de manera precisa el estado final de dicha reacción. A partir de esta cantidad de energía se pueden calcular las entalpías molares estándares de combustión y de formación en fase cristalina, haciendo uso de relaciones termodinámicas y realizando correcciones para llegar al valor

correspondiente de energía en el estado estándar. La medición de la cantidad de energía asociada a la reacción de combustión, toma lugar en un calorímetro de combustión por lo cual es fundamental describir el proceso y todos los factores que pudieran afectar al valor de la energía. [21]

Existen diferentes tipos de calorímetros que se usan para la determinación de la energía de combustión. De manera general, de acuerdo al modo de intercambio de calor, los calorímetros de combustión se pueden clasificar de tres maneras: adiabáticos, isoperibólicos y de flujo de calor [22]. En el laboratorio de termoquímica de la BUAP se utilizan calorímetros isoperibólicos, de acuerdo al tipo de bomba pueden ser: de bomba estática, de bomba rotatoria y de bomba semi-micro, siendo este último el seleccionado para la determinación de la energía de combustión de los compuestos en estudio. Aunque el funcionamiento del calorímetro de combustión semi-micro es idéntico al de combustión convencional, la diferencia fundamental es que en el primero se utilizan masas del orden de decenas de miligramos, por lo cual es la técnica ideal para determinar la energía de combustión de sustancias sintetizadas, que habitualmente están disponibles en cantidades limitadas. Las características del calorímetro, bomba y sus fundamentos serán descritos a continuación.

El sistema consiste esencialmente de una cubeta calorimétrica que contiene una cantidad medida de agua, en la cual se encuentra inmersa una bomba, como se puede observar en la Figura 3.10. Dentro de la bomba se lleva a cabo la reacción de combustión, la cual es una reacción altamente exotérmica, tal que el calor desprendido es transferido a la bomba misma y a los alrededores, principalmente al agua donde se encuentra sumergida la bomba [23]. El sistema consta de la bomba de combustión la cual tiene un volumen interno de  $22 \text{ cm}^3$  (A), una cubeta calorimétrica (B) y una chaqueta calorimétrica (C), diseñadas de acuerdo al tamaño y forma de la bomba de combustión y construidas en latón, los volúmenes de la cubeta y la chaqueta son  $0.0984 \text{ dm}^3$  y  $0.316 \text{ dm}^3$  respectivamente. En el fondo de la chaqueta se encuentran tres soportes de Nylamid (D) para evitar el contacto directo entre la cubeta y la chaqueta. La bomba de combustión se apoya en un anillo metálico (E) para evitar el contacto entre la bomba y la cubeta. La chaqueta se cubre con una tapa de dos piezas (F) también construida en latón. Ambas piezas de la tapa se encuentran acopladas con tres tubos de latón de 1.5 cm de diámetro y 2 cm de largo (G). Las entradas en la tapa de la chaqueta son para los cables de encendido (H), el eje del agitador (I) y el termistor (J). La entrada en la tapa que corresponde al

agitador está unido a una polea de 4 cm de diámetro (L) que mueve el agitador y un motor de 1/70 hp (M) mueve una banda de neopreno enlazada a la polea. Una vez ensamblado el sistema se coloca en el interior de un recirculador RC 20 CS Lauda (N), que cubre al sistema con agua a temperatura constante [24]

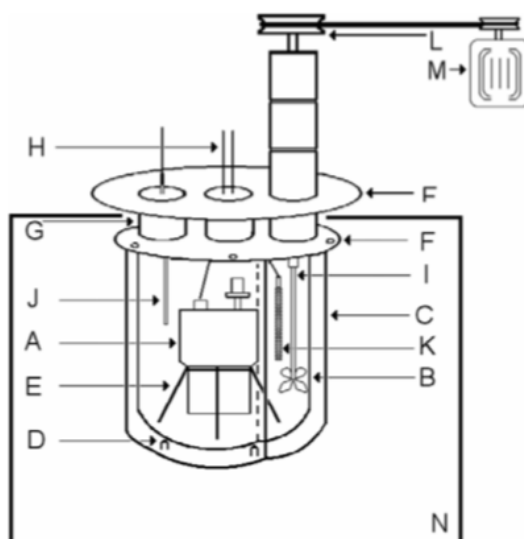


Figura 3.10. Esquema de un calorímetro de combustión.

Un esquema detallado de las partes que conforman a la bomba estática de tipo semi-micro, se muestra en la Figura 3.11.

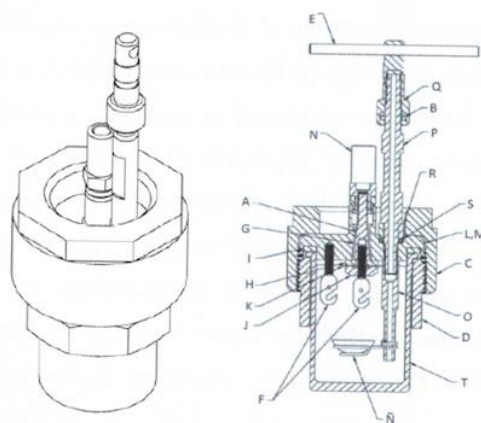


Figura 3.11. Esquema de la bomba tipo semi-micro

Cono (A), tapa roscada (C), cuerpo de la bomba (D), llave (E), gancho del electrodo (F), asilante (G), junta de neopreno (I), tuerca de seguridad (J), conjunto

del cabezal de la bomba (L), pasador de soporte del crisol (N), tubo para el llenado de oxígeno (P), capuchon de la válvula (Q), empaque (S).

### 3.4.1. Termograma de combustión

Como ya se mencionó antes, cuando se lleva a cabo la reacción de combustión en el interior del calorímetro isoperibólico, el calor disipado produce un incremento en la temperatura del sistema. Cuando se registran los datos de temperatura en función del tiempo se genera un gráfico llamado termograma, el cual generalmente se divide en tres períodos: inicial, principal y final, como se muestra en la Figura 3.12. Los períodos se rigen idealmente por el intercambio de energía entre el sistema calorimétrico y sus alrededores.

El período inicial corresponde a un periodo de estabilización del sistema y abarca desde la temperatura a la cual inicia el experimento,  $t_a$ , hasta la temperatura donde inicia la combustión,  $t_b$ , en este periodo el incremento de temperatura corresponde principalmente al autocalentamiento de los instrumentos, a la agitación mecánica utilizada y a la fuga térmica, pues el sistema no es totalmente adiabático. El periodo principal, representa el incremento de temperatura debido a la reacción de combustión, a la oxidación de compuestos auxiliares y adición de la energía suministrada para dar inicio a la reacción, abarca de  $t_b$  a  $t_c$ , que corresponde a la temperatura final del proceso de combustión. El periodo final representa también un periodo de estabilización del sistema en el cual éste tiende al equilibrio térmico, abarca de  $t_c$  a  $t_d$ , donde este última correspondo a la temperatura final del experimento.  $T(t_{mi})$  y  $T(t_{mf})$  son la temperatura al tiempo inicial y final del experimento respectivamente.

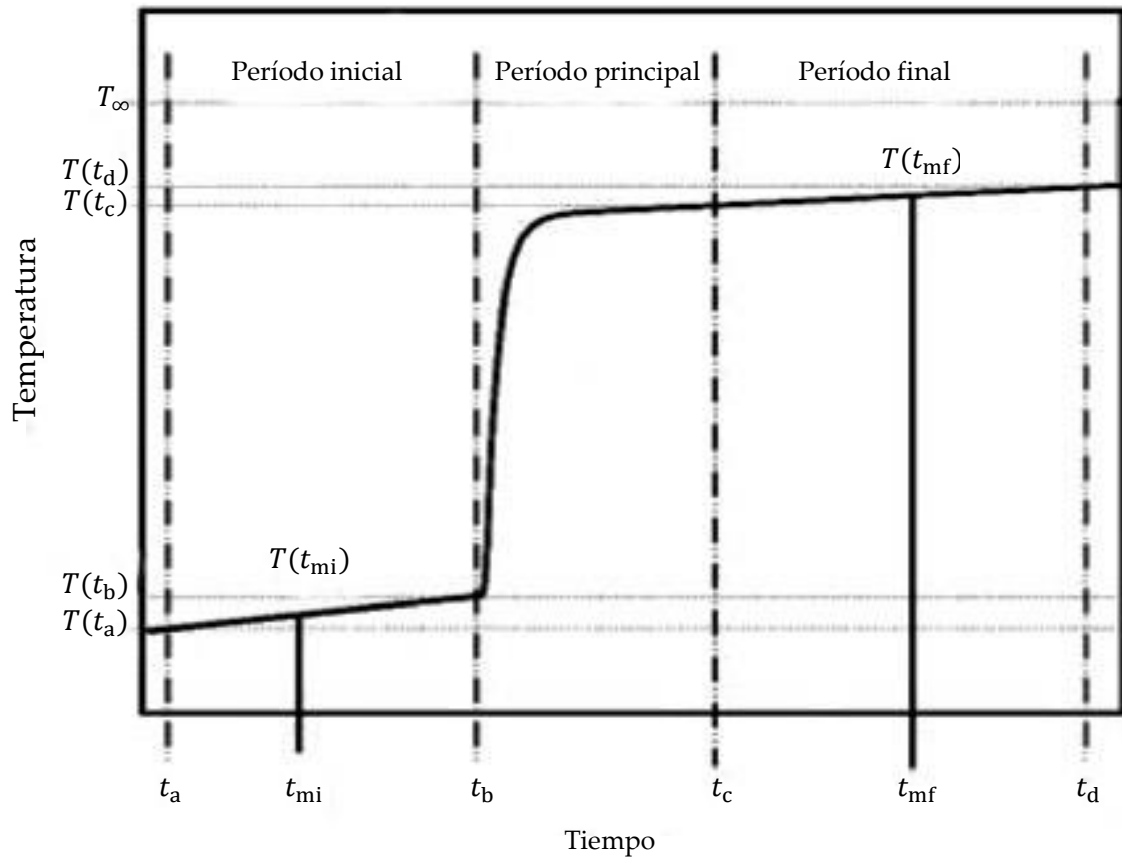


Figura 3.12. Representación esquemática del aumento de temperatura en una curva típica de temperatura-tiempo de un calorímetro isoperibólico.

Para calcular el valor de la energía de combustión, es necesario establecer el incremento corregido de temperatura,  $\Delta T_c$ , durante el período principal, esto es, eliminando las variaciones de temperatura debidas a los procesos que no corresponden a la combustión ( $\Delta T_{\text{corr}}$ ), que ya fueron mencionados con anterioridad:

$$\Delta T_c = T_{t_c} - T_{t_b} + \Delta T_{\text{corr}} \quad (3.15)$$

La  $\Delta T_{\text{corr}}$  se puede calcular a partir de la ecuación (3.16), la cual se basa en la Ley de enfriamiento de Newton:

$$\Delta T_{\text{corr}} = -[g_f + k(T_{t_c} - T_m)](t_c - t_b) \quad (3.16)$$

Para calcular el valor de  $T_m$  no hay una expresión analítica simple y generalmente se calcula por un método numérico, usualmente es calculado aplicando el “método de Regnault-Pfaunder”, [25,26].

### 3.4.2. Energía de combustión

La energía estándar de combustión se define como la energía necesaria para oxidar completamente un mol de muestra con la cantidad estequiométrica de oxígeno en condiciones estándar, generalmente a 298.15 K. Esta energía corresponde a una reacción idealizada, ya que en la práctica la reacción de combustión no puede llevarse a cabo en esas condiciones debido a que la combustión completa de una sustancia sólo se efectúa si hay un exceso de  $O_2$  (g) a presiones superiores a 2.5 MPa [27]. Además, la reacción no se lleva a cabo a temperatura constante, como se muestra en la Figura 3.12. Por esta razón la energía involucrada en el proceso real es diferente de la misma bajo condiciones estándar.

Para calcular la energía de combustión en el estado estándar a partir de la reacción en condiciones experimentales, se parte de la premisa de que la energía es función de estado, lo que nos permite obtener la energía a partir de rutas teóricas que la relacionen con la experimental. Para ello primero se sigue una ruta para calcular el valor de la energía correspondiente a un proceso isotérmico, posteriormente se sigue otra ruta para obtener la energía de combustión del compuesto en estado estándar. Todo esto haciendo uso de relaciones termodinámicas.

### 3.4.3. Corrección a un proceso isotérmico

Para llevar a cabo esta corrección, primero se considera que el proceso de combustión se lleva a cabo en un sistema adiabático, es decir, que no existen intercambios de energía entre el sistema y sus alrededores tal que, aplicando la Primera Ley de la Termodinámica, la suma de todos los intercambios de energía en forma de calor al interior del sistema es cero. Considerando que la reacción se inicia a la temperatura,  $T_1 = 298.15$  K, la ecuación de conservación de energía, está dada por:

$$m_{\text{comp}}\Delta_c u_{\text{comp}} + \left( \sum_i m_i c_{p,i} \right)_{\text{cal}} (T_2 - T_1) + \left( \sum_i m_i c_{p,i} \right)_{\text{cont}} (T_2 - T_1) = 0 \quad (3.17)$$

donde  $m_{\text{comp}}\Delta_c u_{\text{comp}}$  es el producto de la masa del compuesto por la energía que se desprende en la reacción de combustión,  $(\sum m_i c_{p,i})_{\text{cal}}$  y  $(\sum_i m_i c_{p,i})_{\text{cont}}$  son las sumas de los productos de la masa por la capacidad calorífica. El subíndice “cal” corresponde a las partes del calorímetro que absorben parte de la energía liberada en la combustión y permanecen inalterables en diferentes experimentos. El subíndice “cont” representa a las sustancias presentes en la bomba que también absorben energía y que cambian en cada experimento;  $(T_2 - T_1)$  es la diferencia de temperatura debida a la combustión. Las sumatorias se pueden nombrar como:

$$\varepsilon_{\text{calor}} = \left( \sum_i m_i c_{p,i} \right)_{\text{cal}}, \quad (3.18)$$

$$\varepsilon_{\text{cont}}^f = \left( \sum_i m_i c_{p,i} \right)_{\text{cont}}, \quad (3.19)$$

donde a  $\varepsilon_{\text{calor}}$  se le conoce como equivalente calorimétrico o constante del calorímetro y se determina por experimentos de calibración, oxidando un compuesto estándar, generalmente el ácido benzoico.  $\varepsilon_{\text{cont}}^f$  se le conoce como el equivalente del contenido de la bomba en el estado final y para evaluarlo se requiere el conocimiento preciso de la masa de cada componente al final de la reacción y sus respectivas capacidades caloríficas. Sustituyendo las ecuaciones (3.18) y (3.19) en (3.17):

$$m_{\text{comp}}\Delta_c u_{\text{comp}} + (\varepsilon_{\text{calor}} + \varepsilon_{\text{cont}}^f)(T_2 - T_1) = 0 \quad (3.20)$$

La ecuación (3.20), también se puede obtener siguiendo el esquema de la Figura 3.13, donde la línea punteada corresponde a la ruta experimental, tal que, si se supone que el proceso es adiabático, el cambio en la energía,  $\Delta U$ , es igual a cero. Las líneas no punteadas, representan la ruta teórica. La línea horizontal corresponde

a la energía de la reacción combustión a la temperatura  $T_1 = 298.15$  K, la vertical corresponde al calentamiento de los productos a la  $T_2$  [28].

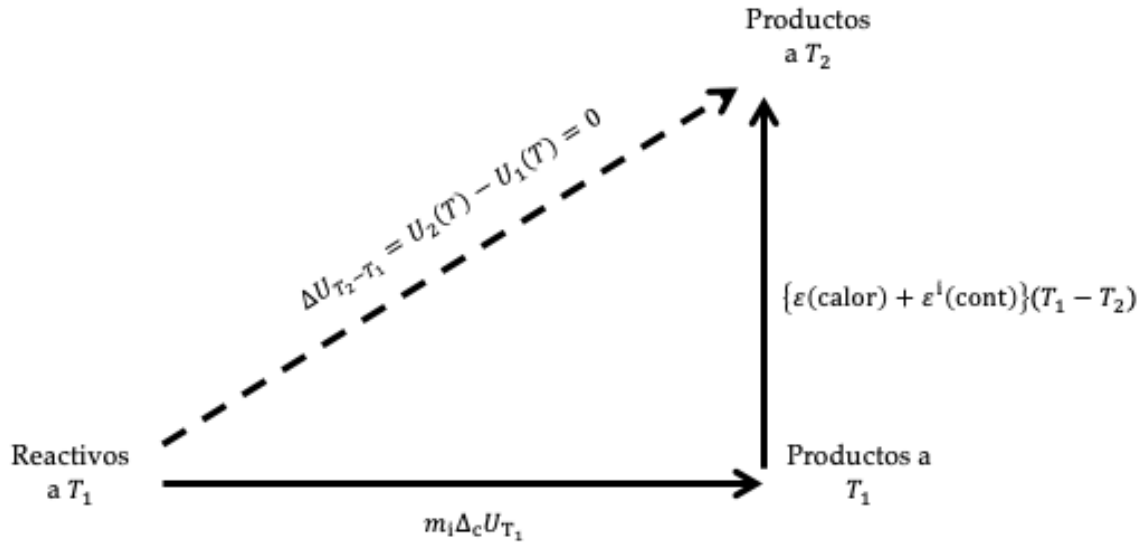


Figura 3.13. Ruta teórica para determinar el  $\Delta U_{IBP}$ .

Al término  $m_{comp} \Delta_c u_{comp}$  también se le conoce como la energía del proceso isotérmico de la bomba,  $\Delta U_{IBP}$ . Introduciendo este cambio en la ecuación (3.20), además introduciendo también la corrección por la no-adiabaticidad,  $\Delta T_{corr}$ , y la energía de ignición suministrada para iniciar la reacción de combustión,  $\Delta U_{ign}$ , la ecuación de balance de energía se expresa como:

$$\Delta U_{IBP} + (\varepsilon_{calor} + \varepsilon_{cont}^f)(T_2 - T_1 + \Delta T_{corr}) + \Delta U_{ign} = 0 \quad (3.21)$$

A la suma algebraica de las temperaturas se le conoce como el incremento de la temperatura corregida,  $\Delta T_c$ :

$$T_2 - T_1 + \Delta T_{corr} = \Delta T_c \quad (3.22)$$

Sustituyendo (3.22) en (3.21) y reordenando términos podemos obtener la ecuación para determinar el  $\Delta U_{IBP}$ .

$$\Delta U_{IBP} = \varepsilon_{calor}(-\Delta T_c) + \varepsilon_{cont}^i + \varepsilon_{cont}^f(-\Delta T_c) + \Delta U_{ign} \quad (3.23)$$

Por otro lado, si en el proceso de combustión no sólo se realiza la combustión del compuesto, sino también hacen combustión una mecha de algodón y un material auxiliar, la  $\Delta U_{IBP}$  es igual a:

$$\Delta U_{IBP} = m_{comp}\Delta_c u_{comp} + m_{alg}\Delta_c u_{alg} + m_{aux}\Delta_c u_{aux} + \Delta_\Sigma U, \quad (3.24)$$

donde  $m_{comp}$ , es la masa del compuesto,  $m_{alg}$  masa del algodón,  $m_{aux}$  masa del auxiliar y  $\Delta_c u_{comp}$ ,  $\Delta_c u_{alg}$  y  $\Delta_c u_{aux}$  son las energías de combustión específicas del compuesto, algodón y auxiliar respectivamente

#### 3.4.4. Correcciones al estado estándar

En el apartado 3.4.2 se mencionó brevemente sobre el proceso real de combustión y la diferencia de determinar su energía en condiciones estándar. Por esta razón, Washburn sistematizó una serie de correcciones para calcular la energía de combustión en estado estándar, las cuales son conocidas como “*correcciones de Washburn*” [29].

En la Figura 3.14, se muestra un esquema general de las correcciones al estado estándar.

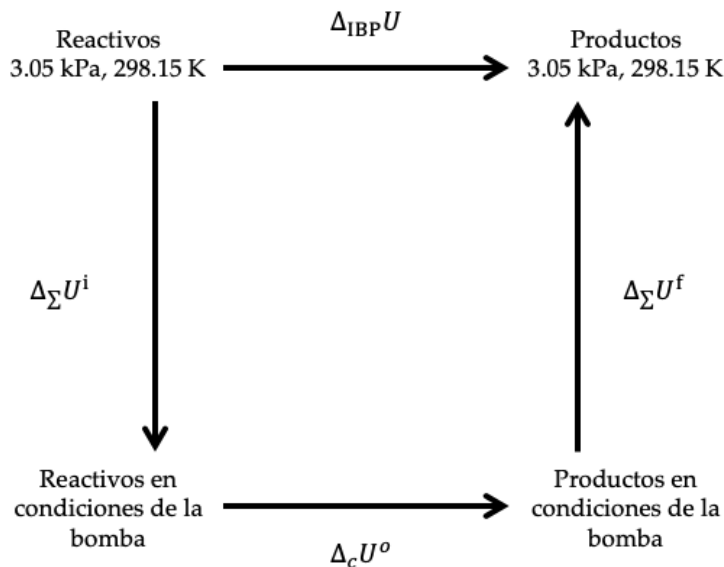


Figura 3.14. Esquema general para el cálculo de  $\Delta_c U^o$ .

Las correcciones de Washburn consisten en una serie de 100 pasos que se distribuyen la siguiente manera:

- 1-67: Se describen los estados inicial y final del proceso isotérmico de la bomba.
- 68-80: Se describen los factores energéticos y datos calorimétricos. Se introducen las energías de combustión de todos componentes que participan en la reacción, así como sus capacidades caloríficas y el factor de corrección al incremento de temperatura.
- 81-100: Se describen los cambios en la energía interna.

Haciendo uso de la ecuación 3.21 y basándonos en la ruta teórica de la Figura 3.14, es posible calcular la energía de combustión estándar con la ecuación 3.25.

$$m\Delta_c u^o(T = 298.15\text{K}) = \Delta U_{\text{IBP}} + \Delta_{\Sigma} U^i + \Delta_{\Sigma} U^f \quad (3.25)$$

En donde  $\Delta_{\Sigma} U^i$  y  $\Delta_{\Sigma} U^f$  es la corrección en el estado inicial y final de la bomba, respectivamente. De la ecuación 3.25 es necesario restar las energías de los materiales que intervienen en el experimento de combustión y en el caso de los compuestos con nitrógeno, se añade la energía de descomposición del ácido nítrico. Así, podemos expresar la ecuación 3.25, como:

$$\begin{aligned} m\Delta_c u^o(T = 298.15\text{K}) \\ = \Delta U_{\text{IBP}} + \Delta_{\Sigma} U^i + \Delta_{\Sigma} U^f - m\Delta_c u^o(\text{parafina}) \\ - m\Delta_c u^o(\text{algodón}) + m\Delta_{\text{dec}} U^o(\text{HNO}_3) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Obteniéndose así la energía de combustión específica en condiciones estándar. La fórmula empírica del hilo de algodón y energía de combustión específica utilizadas son  $\text{C}_{1.000}\text{H}_{1.724}\text{O}_{0.921}$  y  $\Delta_c u^o = 16945.22 \pm 4.2$ , respectivamente.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1. Síntesis, purificación y caracterización de los monómeros

En la síntesis de los dos compuestos estudiados, 11bP-44dAC y 1,4-BAMB, se utilizaron reactivos de la marca Sigma-Aldrich. A excepción de los disolventes que previamente fueron secados, todos los reactivos se usaron sin previa purificación. La síntesis fue realizada en la UAEH, en el laboratorio de Polímeros del Instituto de ciencias Básicas e Ingeniería a cargo de la Dra. Ana María Herrera González.

#### 4.1.1. (1,1'-bifenil)-4,4,'-dialilcarbonato [11bP-44dAC]

Este compuesto se sintetizó mediante una reacción Schotten-Baumann, a partir del 4,4-bifenol y del alilcloroformiato en presencia de trietilamina. El procedimiento fue el siguiente: 1.5 g de 4,4-bifenol se disolvieron en 40 cm<sup>3</sup> de acetona secada previamente. Debido a que la reacción es altamente exotérmica, el sistema se colocó en un baño de hielo. Posteriormente se midieron 1.7 mL de alilcloroformiato (0.017 mol) y 1.79 mL (0.013 mol) de trietilamina, los cuales fueron agregados lenta y simultáneamente durante 20 minutos. El tiempo de reacción fue de una hora, se detuvo la agitación y la mezcla de reacción fue filtrada para separar el sólido y obtener un líquido semitransparente.

Las extracciones se realizaron utilizando un embudo de separación, agregando en su interior la mezcla de reacción junto con una mezcla en una proporción 50/50 de diclorometano y agua destilada, con la finalidad de obtener la mayor cantidad de producto soluble en el disolvente orgánico. La mezcla se agitó por tres minutos y la parte orgánica se separó de la acuosa. A continuación, se realizó una primera purificación por cromatografía en columna, usando como fase estacionaria sílice (SiO<sub>2</sub>) y diclorometano-acetona (90:10) como fase móvil. Finalmente, se evaporó el disolvente de la parte orgánica en un rotavapor hasta obtener un sólido de color blanco. Después se caracterizó por espectroscopia infrarroja en un FT-IR 2000 de Perkin Elmer y por Resonancia Magnética Nuclear en Espectrómetro Variant Mercury de 400 MHz para confirmar que se obtuvo la estructura deseada.

#### **4.1.2. 1,4-di(acrililoximetil)benceno [1,4-BAMB]**

La síntesis de este compuesto se realizó a partir del 1,4-bencendimetanol disuelto en tetrahidrofurano, y el sistema fue colocado a 5 °C en agitación constante. El cloruro de acrililoilo y la trietilamina se añadieron lentamente y después se cubrió al sistema de la luz, las cantidades de masa y volumen utilizadas fueron las reportadas por Herrera A. María *et al* [7]. El sistema de reacción se dejó en agitación por 24 horas. Al final de la reacción se obtuvo una mezcla heterogénea con un sólido blanco y un líquido amarillo. El sólido se separó por filtración y el tetrahidrofurano se evaporó al vacío. El producto se disolvió en diclorometano y se realizaron tres extracciones con agua destilada. La parte orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y el exceso de disolvente fue evaporado. La mezcla de reacción fue purificada por cromatografía en columna, usando como fase estacionaria sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y diclorometano como fase móvil. La caracterización espectroscópica se llevó a cabo de la misma manera que para el 11bP-44dAC.

### **4.2. Calorimetría Diferencial de Barrido**

#### **4.2.1. Calibración del calorímetro diferencial de barrido**

Para obtener resultados precisos de las propiedades termoquímicas planteadas en los objetivos, fue necesario efectuar la calibración del calorímetro diferencial de barrido Q-2000 de TA instruments. Esto se efectuó cargando datos de calibración al equipo. Este proceso requiere de dos experimentos, el primero se realiza colocando celdas vacías (línea base); en la segunda etapa se usan discos de zafiro (sin celdas en ambos porta muestras). Para ambos experimentos se utiliza el mismo método, el cual viene precargado en el software del equipo. El programa de calibración calcula la línea base y los valores necesarios para compensar la inclinación de la línea base [30]. Con respecto a la calibración en energía y temperatura, ésta se basa en una corrida de un material estándar como referencia (indio de alta pureza) y se comparan los valores calculados con los obtenidos experimentalmente, el procedimiento se describe a continuación: Se colocó sobre el porta celdas de referencia del equipo una celda de aluminio hermética vacía, sobre el porta celdas de la muestra, una celda de aluminio que contenía una muestra de indio metálico, acto seguido, empleando el software del equipo se programó un método de calentamiento que consiste en

analizar el intervalo donde se espera encontrar el punto de fusión del material de referencia (423.15 K a 453.15 K), con una velocidad de calentamiento de 5 K min<sup>-1</sup>. Finalizado el barrido, se analizó el pico de fusión del termograma y compararon los valores obtenidos de pureza, temperatura y entalpía de fusión con los de referencia [31]. Si existiese una desviación significativa ( $\pm 1\%$ ) con respecto a los valores de referencia es necesario realizar más réplicas con indio. Para los experimentos subsiguientes se utilizó la misma velocidad de calentamiento efectuada durante la calibración.

#### 4.2.2. Pureza, temperatura de fusión y entalpía de fusión por DSC

La determinación de la pureza de los compuestos estudiados se realizó en un DSC-Q2000. Para los compuestos sintetizados fue necesario realizar un proceso de purificación, con la finalidad de obtener la pureza adecuada (superior al 0.99 en fracción molar) y así obtener las propiedades termoquímicas. Mientras que para el 1,4-bencendimetanol no fue necesario algún proceso de purificación.

La manera de realizar las determinaciones fue: En una balanza Mettler Toledo UMX2 (Precisión  $\pm 0.1 \mu\text{g}$ ) se colocó una celda de aluminio en las cuales se agregó de 1 a 3 mg del compuesto de interés y después fueron selladas herméticamente. A continuación, se pusieron sobre los porta muestras del calorímetro DSC-Q2000. Se programó un método de calentamiento para cada compuesto, el análisis se realizó en condiciones de atmosfera dinámica de nitrógeno, con un flujo de 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Del termograma se obtiene un pico exotérmico, el cual es analizado utilizando la ecuación 3.4 para determinar la pureza molar, temperatura de fusión ( $T_{\text{fus}}$ ) y la entalpía de fusión ( $\Delta_{\text{fus}}H_m$ ). Los métodos empleados para cada compuesto se muestran la tabla 4-1.

Tabla 4-1 Métodos utilizados para determinar  $x$ ,  $T_{\text{fus}}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H_m$ .

Compuesto	Intervalo	Velocidad de calentamiento
1,4-BAMB	323.15 K – 368.15 K	5 K/min
11bP-44dAC	323.15 K – 358.15 K	
4-HMFM	373.15 K – 403.15 K	

### 4.2.3. Determinación de la capacidad calorífica en fase cristalina a presión constante

En este trabajo se determinó la capacidad calorífica en fase cristalina empleando el método absoluto de los dos pasos, el cual se describió en el capítulo anterior. Las condiciones experimentales implementadas para cada uno de los compuestos se muestran en la tabla 4-2.

Tabla 4-2 Metodología implementada para determinar las capacidades caloríficas

Compuesto	Isoterma inicial	Velocidad de calentamiento	Isoterma final
11bP-44dAC	263.15 K	10 K min <sup>-1</sup>	347.15 K
1,4-BAMB			374.15 K
4-HMFM			338.15 K

La metodología empleada fue análoga para los tres compuestos, la cual tiene como punto de partida la optimización de la línea base. Esto se consiguió colocando dos celdas de aluminio vacías en los porta muestras del calorímetro y se programó en el equipo el método de calentamiento mostrado en la tabla 4-2. Para continuar con el experimento, se puso zafiro sintético en la celda de muestra, y se programó una segunda corrida bajo las mismas condiciones. Se analizó el termograma obtenido para precisar el valor de capacidad calorífica del zafiro a la temperatura de 298.15 K y compararlo con el valor reportado. En la tercera corrida, se sustituyó el zafiro y se colocaron de 5 a 10 mg de muestra para cada experimento, utilizando los mismos parámetros.

## 4.3. Calorimetría de combustión

### 4.3.1. Calibración del calorímetro de combustión

Antes de realizar los experimentos de combustión, es necesario realizar la calibración del calorímetro empleado, con el propósito de establecer la relación entre la energía transferida del sistema debido a la reacción de combustión y el incremento

a la temperatura asociado al mismo. Esto se logra mediante la obtención de la constante llamada equivalente calorimétrico  $\varepsilon(\text{calor})$ . La calibración del equipo fue efectuada en trabajos anteriores, utilizando ácido benzoico como estándar primario. El valor del  $\varepsilon(\text{calor})$  obtenido fue de  $(1.2804 \pm 0.0002) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  [32]. La ecuación utilizada para obtener esta constante es:

$$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) = \Delta_{\text{IBP}}U - \varepsilon^i(\text{cont})(T_i - T_h) - \varepsilon^f(\text{cont})(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta_{\text{ign}}U \quad (4.1)$$

Durante la realización de los experimentos se tuvieron que realizar pequeñas reparaciones del calorímetro, sin embargo, el valor del  $\varepsilon(\text{calor})$  no se modificó. Esto se confirmó realizando experimentos de combustión con ácido benzoico, a través de los cuales se comprobó que el valor de  $\varepsilon(\text{calor})$  se encontraba dentro del intervalo de la incertidumbre, por lo que no fue necesario calibrar nuevamente.

#### 4.3.2. Experimentos de combustión de los compuestos estudiados

Los experimentos de combustión se realizaron en un calorímetro de combustión isoperibólico de bomba tipo semi-micro. La metodología es análoga para los tres compuestos de estudio, el procedimiento fue el siguiente: Se colocó directamente sobre la flama de un mechero el crisol de platino para asegurarse de eliminar cualquier impureza que pudiera afectar el valor de la energía de combustión. A continuación, se determinaron las masas de cada uno de los materiales en una balanza Mettler Toledo UMX2 (Precisión  $\pm 0.1 \mu\text{g}$ ), en este caso, el crisol de platino, 1.5 cm de hilo de platino, 6.0 cm de hilo de algodón y una pastilla del compuesto de aproximadamente 40 mg. Para estas mediciones se tiene en cuenta las correcciones de masa por empuje de aire [33]. Se sujetó el hilo de platino al par de electrodos del cabezal de la bomba, con el fin de cerrar el circuito, mientras que el hilo de algodón fue sujetado al hilo de platino y guiado hacia la pastilla de compuesto. En el interior de la bomba se agregó  $0.1 \text{ cm}^3$  de agua desionizada y se colocó el cabezal. La bomba fue purgada con oxígeno de alta pureza (INFRA 99.999%) diez veces para desplazar el aire atmosférico y posteriormente se llenó con una presión de 30 atm. La bomba fue ubicada dentro de una cubeta calorimétrica y haciendo uso de una balanza Sartorius BP1200-S (precisión  $\pm 0.1 \text{ g}$ ), se le adicionaron 0.250 g de agua destilada a 297.15 K. La cubeta con la bomba en su interior fue

situada dentro de un recirculador con agua a una temperatura constante de 300.15 K y se conectó el sistema a una caja de ignición que suministra la energía necesaria para iniciar la reacción de combustión. El sistema se dejó en agitación por un lapso de 40 minutos, se tomaron 60 lecturas de temperatura y se suministró la energía de ignición para iniciar la reacción de combustión, se registraron 120 lecturas más, para un total de 180 y se dio por finalizado el experimento.

Concluido el experimento, se recuperó la solución acuosa del interior de la bomba, el agua del lavado interno de ésta y de su cabezal. La solución obtenida de este enjuague se trasvasó a un matraz y se aforó a un volumen de 25 cm<sup>3</sup>. Se calculó la concentración de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) de la solución mediante de titulaciones con hidróxido de sodio (NaOH) previamente estandarizado.

Finalmente, haciendo uso de los valores de temperatura durante el experimento de combustión se realizó la corrección a la temperatura, datos que fueron utilizados en las correcciones Washburn para obtener el valor de la energía de combustión en estado estándar.

#### **4.4. Análisis Termogravimétrico**

##### **4.4.1. Calibración del equipo y validación del método**

El equipo de TGA-Q500 fue calibrado en masa y temperatura antes de la determinación de las propiedades de cambio de fase. En primer lugar, se realizó la calibración en masa en un intervalo de 100 mg a 1 g utilizando pesas de masa conocida, para ello se colocó el crisol de trabajo y se taró la balanza. Al terminar la tara, se colocó una pesa de 100 mg sobre el crisol y se introduce este peso en el programa del equipo, el mismo proceso se realizó para la pesa de 1 g.

Para la calibración en temperatura se borraron los valores de calibración y se eligió un estándar adecuado, en este caso, una aleación de Alumen-Níquel, se taró el crisol, se agregó una cantidad del estándar seleccionado y se programó el siguiente método de calentamiento.

- Equilibrar a  $T = 573.15$  K
- Rampa de calentamiento: 10 K/min, de  $T = 298.15$  a  $T = 743.15$  K.

Durante el tiempo que dura el experimento se colocó un imán debajo del horno del equipo, hasta observar una ganancia aproximadamente del 2% en peso. Una vez concluido el experimento y con la ayuda del software Thermal Analysis, se analizó la temperatura de Curie, y se compararon con los valores reportados en la literatura [34]

Para validar los datos de calibración obtenidos, se realizó un prueba con oxalato de calcio monohidratado ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) cuya descomposición se encuentra bien caracterizada [35], y se comparan los porcentajes de pérdida de masa y los intervalos de temperatura en los cuales se deben de encontrar. El método utilizado fue:

- Isoterma: 1 min a 298.15 K
- Rampa de calentamiento: 20 K/min, de  $T = 298.15$  a  $T = 1223.15$  K.
- Isoterma: 1 min a 1223.15 K

#### 4.4.2. Experimentos de termogravimetría

Antes de iniciar cada uno de los experimentos fue necesario colocar el crisol de platino sobre la flama de un mechero por un lapso de tres a cinco minutos para limpiar de cualquier impureza presente en la superficie que pudiera alterar los resultados de las mediciones.

Haciendo uso del software del equipo se programó el método de calentamiento para cada uno de los compuestos de estudio, el cual consiste en incrementar la temperatura a una velocidad de calentamiento de 10 K/min en un intervalo de 298.15 K a 573.15 K en los tres casos.

Al finalizar cada experimento se obtuvo un gráfico en función de la temperatura, del cual se examinaron los valores de la velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura, y se elaboró un nuevo gráfico de  $\ln(dm/dt \cdot T)$  frente a  $1/T$ , cuya pendiente nos permitió hacer el cálculo de la entalpía de cambio de fase (vaporización) con la ayuda de la ecuación de Clausius Clapeyron.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Caracterización espectroscópica.

#### 5.1.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN $^1\text{H}$ )

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ ) confirmaron la formación de los monómeros 11bP-44dAC y 1,4-BAMB. La Figura 5.1 muestra el espectro RMN  $^1\text{H}$  del 11bP-44dAC, en el espectro se pueden apreciar seis señales que integran para 14 protones. Las señales observadas se asignaron de la siguiente manera: las ubicadas en 7.65 – 7.3 ppm a los cuatro protones del anillo aromático, la señal en el intervalo de 4.9 – 4.8 ppm al grupo metileno  $\text{CH}_2\text{-CH}$  que integra para 4 protones, las de 5.4 – 5.6 ppm al metileno insaturado  $\text{CH}=\text{CH}_2$  y el quintuplete encontrado en la región de 6.0 ppm se asignó a los protones CH del grupo alilo.

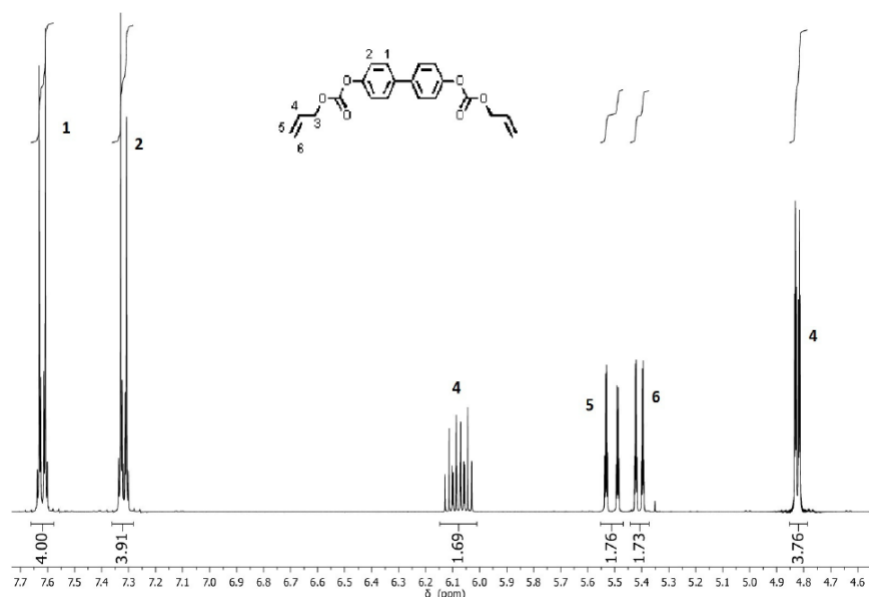


Figura 5.1. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del 11bP-44dAC.

El espectro  $^1\text{H}$  RMN del 1,4-BAMB (Figura 5.2) muestra señales que se asignaron a los protones de la forma siguiente: 1 7.4 ppm a los cuatro protones correspondientes al anillo aromático, 5.85 y 6.45 ppm a los protones del carbono

terminal, el multiplete en la región de 6.1 a 6.2 ppm se asignó al grupo CH<sub>2</sub>=, y el de 5.2 ppm a los cuatro protones del grupo –CH<sub>2</sub>–.

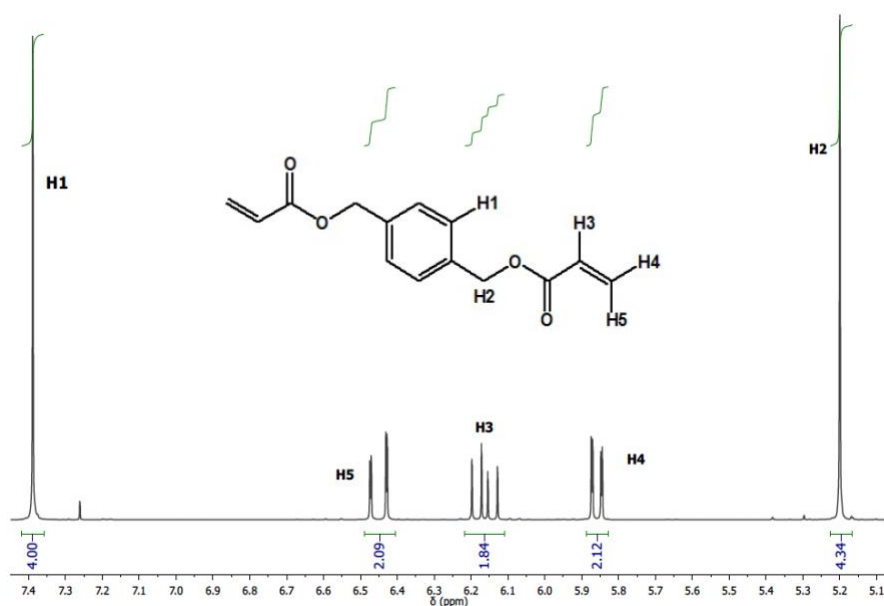


Figura 5.2. Espectro <sup>1</sup>H RMN del 1,4-BAMB.

### 5.1.2. Espectroscopia Infrarroja (IR)

Con la finalidad de corroborar la estructura del compuesto deseado, también se realizaron análisis por espectroscopia infrarroja. La Figura 5.3 muestra un espectro infrarrojo para el monómero 11bP-44dAC, la señal en 1746 cm<sup>-1</sup> corresponde a la banda de absorción debida al modo de vibración del carbonilo (C=O) del grupo carbonato, en 1635 cm<sup>-1</sup> a la del grupo alilo y la banda localizada en 1212 cm<sup>-1</sup> al grupo C-O-C.

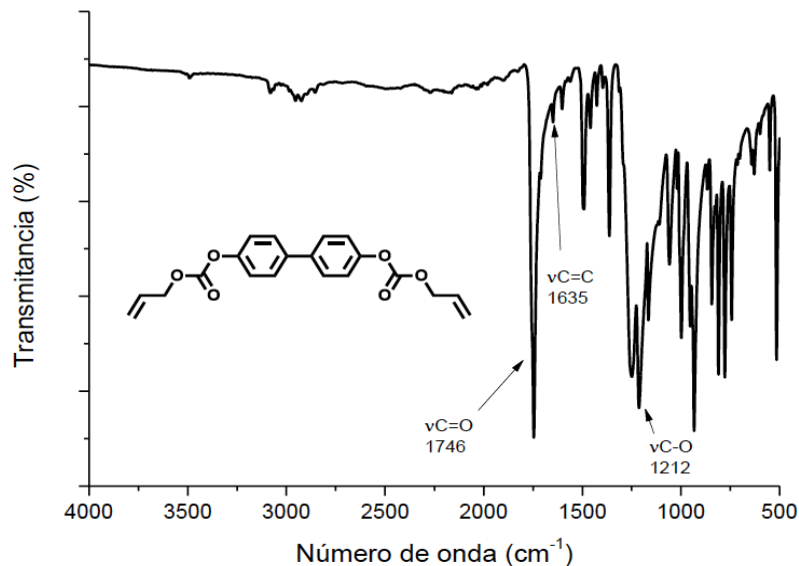


Figura 5.3. Espectro infrarrojo del 11bP-44dAC.

De la misma manera, en el espectro IR para el 1,4-BAMB se encontró la banda de absorción para el grupo carbonato (C=O) en  $1712\text{ cm}^{-1}$ , la banda localizada en  $1177\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la banda de absorción del grupo C–O y para el grupo C=C se localizó en la banda de absorción en  $1630\text{ cm}^{-1}$  (Ver Figura 5.4).

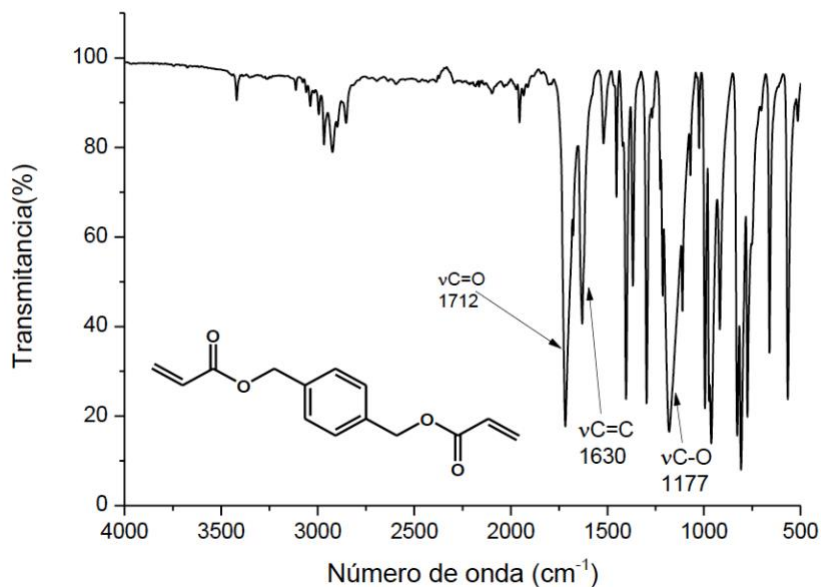


Figura 5.4. Espectro Infrarrojo del 1,4-BAMB.

## 5.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

### 5.2.1. Determinación de la pureza, temperatura de fusión y entalpía de fusión

Una vez confirmada la estructura molecular de los productos de síntesis 11bP-44dAC y 1,4-BAMB, y previo a la determinación de sus propiedades termoquímicas, se efectuaron análisis por DSC y TGA para revisar su comportamiento ante el aumento de la temperatura. Estos análisis sirvieron para revisar la termoestabilidad de los compuestos, y verificar si había alguna señal adicional a su endoterma de fusión que pudiera ser atribuida a una descomposición, antes o después de la temperatura de fusión, así como la posible presencia de otra forma cristalina o de impurezas. Los resultados de estas pruebas por DSC se muestran en las Figuras 5.5 y 5.6.

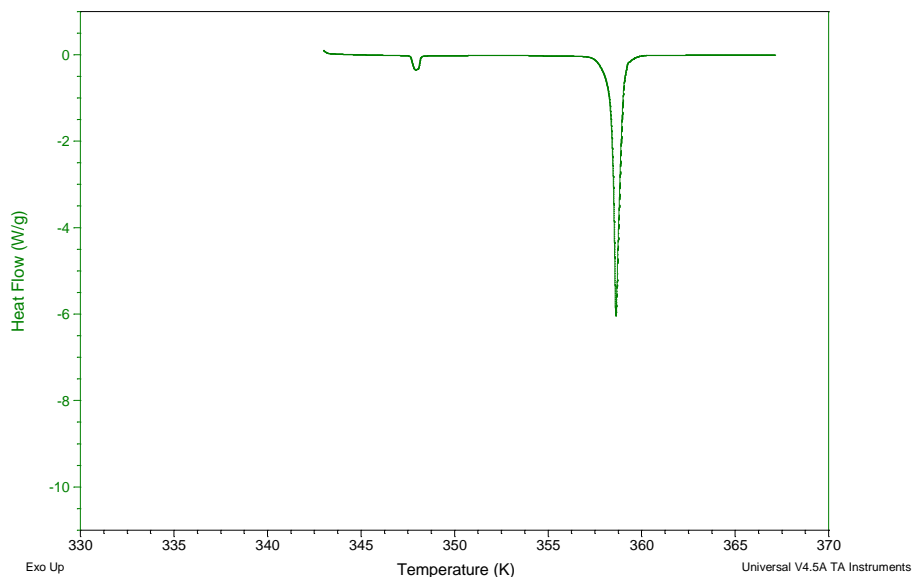


Figura 5.5. Termograma del primer análisis del 11bP-44dAC.

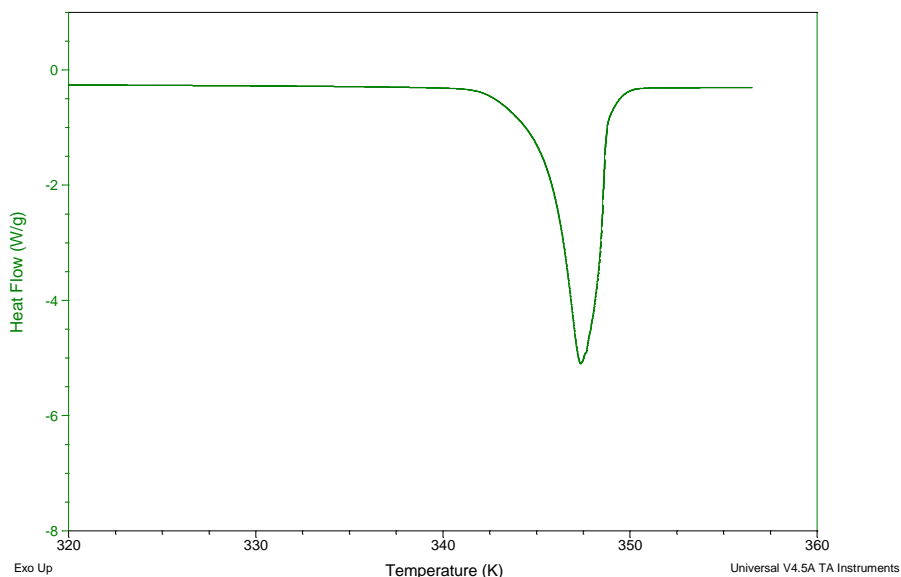


Figura 5.6. Termograma del primer análisis del 1,4-BAMB.

Como se puede apreciar en las Figuras 5.5 y 5.6, fue necesario realizar un proceso de purificación más, con el fin de obtener la pureza adecuada para asegurar la precisión y exactitud de las propiedades termoquímicas de los compuestos sintetizados.

Para el 11bP-44dAC (Figura 5.5) hay que destacar la presencia de una pequeña señal a  $T = 348$  K, antes del punto de fusión del compuesto. Al efectuar un segundo calentamiento a la misma muestra tal señal ya no se presentó, por lo que podría corresponder a una segunda estructura cristalina, ya que al aplicar energía en forma de calor muchas veces se promueve un reordenamiento hacia el polimorfo más estable. Basándonos en estos resultados se aplicó un proceso de purificación que consistió en colocar el compuesto 11bP-44dAC dentro de un matraz, a una temperatura de 348 K durante 8 horas. En la Figura 5.7 se observa como desapareció la señal después del proceso de calentamiento.

Para el 1,4-BAMB, en la Figura 5.6, se observa un pico ancho y poco definido, esto se puede deber a la presencia de impurezas en la muestra. Para su purificación, después de varias pruebas, se optó por un proceso de recristalización en frío, que fue realizado usando etanol como disolvente para posteriormente colocar los cristales al vacío durante seis horas para asegurar el secado completo de la muestra. El termograma de la muestra después de dicho proceso, se muestra en la Figura 5.8.

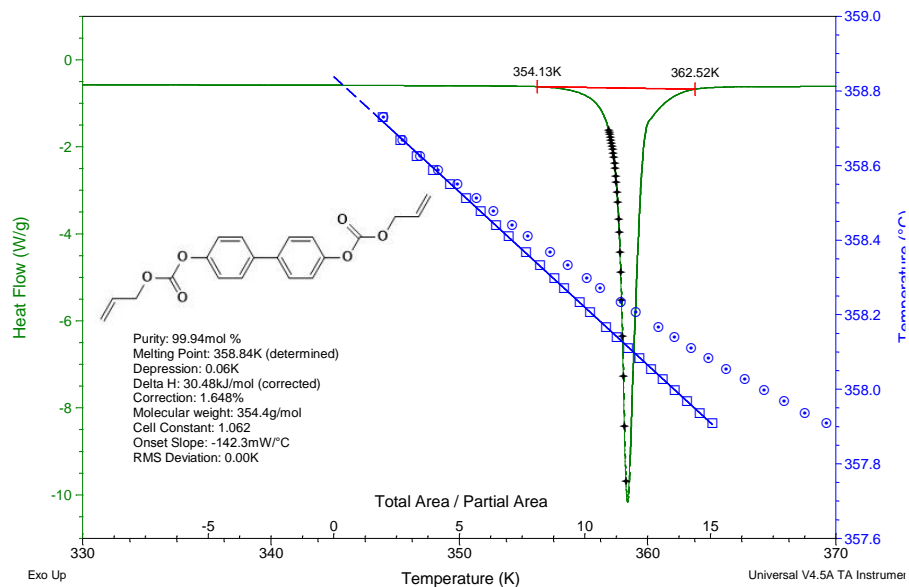


Figura 5.7. Termograma del 11bP-44dAC después del proceso de purificación.

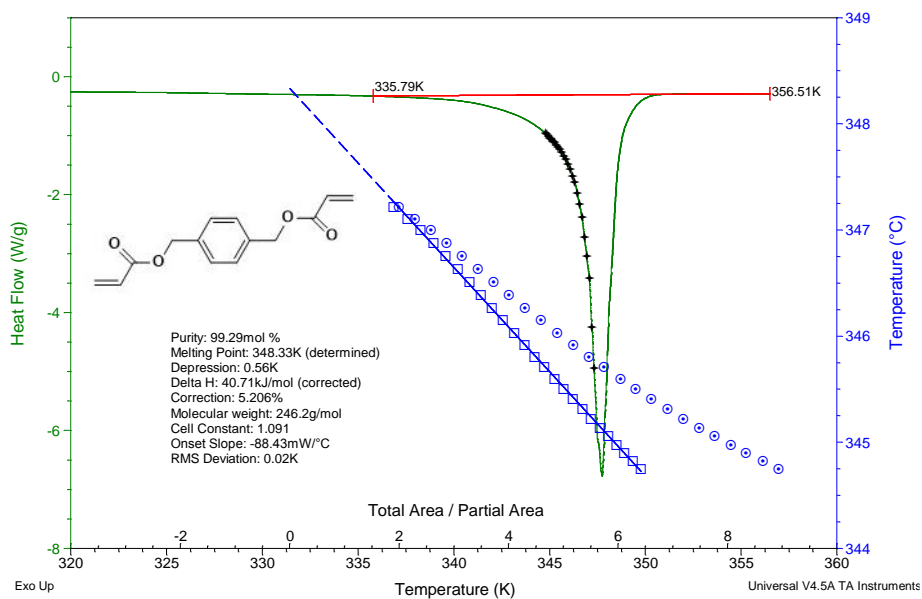


Figura 5.8. Termograma del 1,4-BAMB después del proceso de purificación.

Por otro lado, para el compuesto adquirido comercialmente, 4-HMFM, no fue necesario ningún proceso de purificación, ya que se encontró una pureza aceptable como se puede observar en la Figura 5.9.

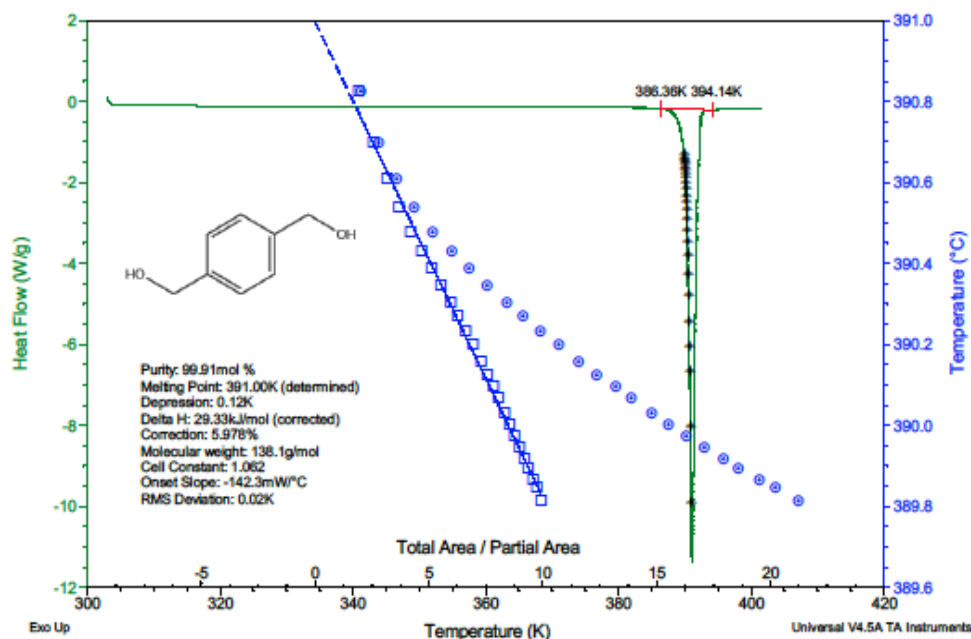


Figura 5.9. Termograma del 4-HMFM con la muestra tomada del frasco del proveedor.

Obtenida la pureza requerida para los tres compuestos, se procedió con la determinación de la entalpía de fusión y temperatura de fusión. Los resultados experimentales son mostrados en la Tabla 5-1.

Tabla 5-1 Resultados obtenidos por DSC para la pureza, entalpía de fusión y temperatura de fusión

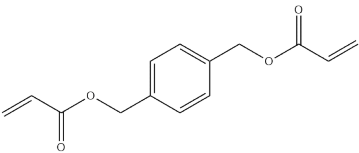
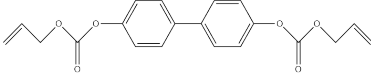
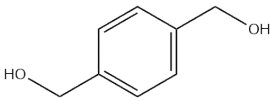
Compuesto	$x$	$T_{fus}$ K	$\frac{\Delta_{fus}H_m}{kJ \cdot mol^{-1}}$
11bP-44dAC	$0.9993 \pm 0.0002$	$358.92 \pm 0.94$	$31.11 \pm 0.56$
1,4-BAMB	$0.9972 \pm 0.0016$	$346.29 \pm 1.68$	$41.27 \pm 0.76$
4-HMFM	$0.9996 \pm 0.0004$	$391.20 \pm 0.37$	$27.24 \pm 1.26$

La incertidumbre corresponde a dos veces la desviación estándar de la media.

En la tabla 5-2 se presentan los mismos valores de propiedades de fusión, pero mostrando la tendencia observada. La  $T_{fus}$  es mayor el 4-HMFM, seguido 11bP-44dAC y por último 1,4-BAMB. Esta tendencia se puede explicar por el tipo de interacciones intermoleculares que se pueden presentar de acuerdo la estructura química de cada uno de los compuestos. El valor mayor para el compuesto 4-HMFM

se puede deber a la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares por la presencia de grupos OH. El valor de  $T_{fus}$  mayor para 11bP-44dAC comparado con 1,4-BAMB, se puede deber principalmente al aumento de interacciones tipo van der Waals por la presencia de un grupo aromático más. No se observa esta tendencia en los valores de las  $\Delta_{fus}H_m$ . Autores como Martin S. Westwell *et al.*, han realizado estudios donde no siempre existe una tendencia lineal entre estas dos propiedades [36].

Tabla 5-2 Correlación de  $T_{fus}$  y  $\Delta_{fus}H_m$  entre los compuestos estudiados.

1,4-BAMB		11bP-44dAC		4-HMFM
				
$\frac{T_{fus}}{346.29 \text{ K}}$	<	$\frac{T_{fus}}{358.92 \text{ K}}$	<	$\frac{T_{fus}}{391.20 \text{ K}}$
$\frac{\Delta_{fus}H_m}{41.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	>	$\frac{\Delta_{fus}H_m}{31.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	>	$\frac{\Delta_{fus}H_m}{27.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$

### 5.2.2. Capacidad calorífica en fase cristalina

Se determinó la capacidad calorífica molar promedio de cada uno de los compuestos en estudio, tal como se muestra en la tabla 5-3, donde a partir de los valores obtenidos fue posible obtener las ecuaciones de la dependencia de capacidad calorífica en función de la temperatura en fase sólida (Figura 5.11).

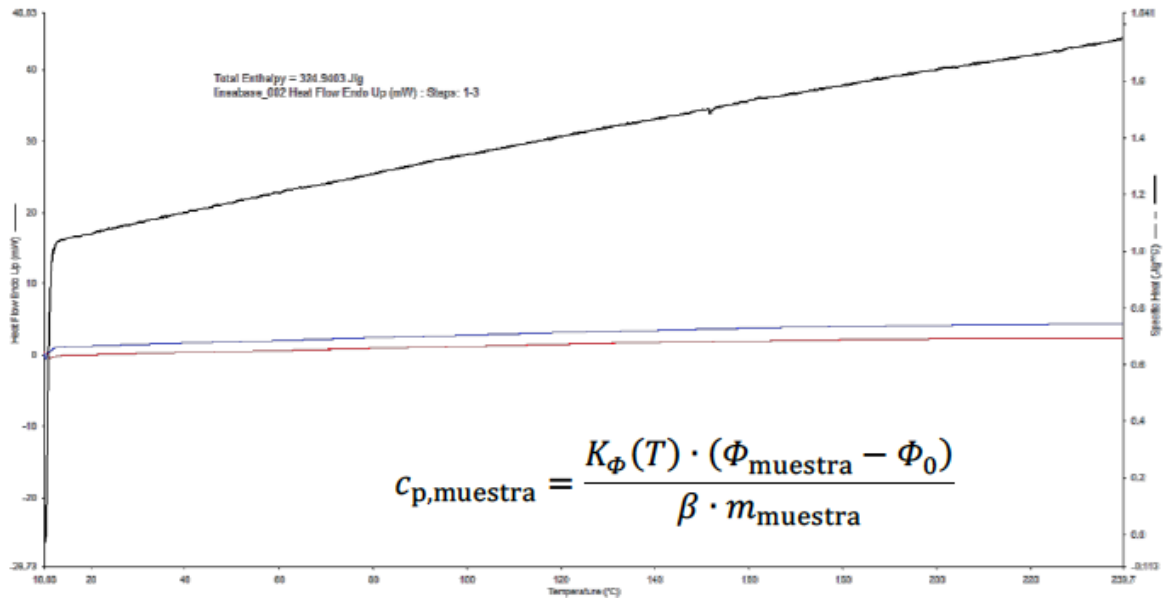


Figura 5.10 Termograma característico para calcular la capacidad calorífica en función de la temperatura

Donde la línea roja corresponde al flujo de energía en la línea base, la línea azul al flujo de energía hacia la muestra y la negra la capacidad calorífica del compuesto estudiado. La capacidad calorífica se determina a 298.15 K y en intervalos de 2 K durante todo el intervalo de temperatura a analizar. La tabla 5-3 muestra el valor promedio de los experimentos de capacidad calorífica.

Tabla 5-3 Capacidad calorífica en fase cristalina de los compuestos estudiados

4-HMFM		11bP-44dAC		1,4-BAMB	
$T$ $\bar{K}$	$c_{p,m}$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$T$ $\bar{K}$	$c_{p,m}$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$T$ $\bar{K}$	$c_{p,m}$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
290.15	182.0258	263.15	418.91213	268.15	291.615465
292.15	182.99292	265.15	422.335193	270.15	294.076355
294.15	184.51268	267.15	425.64022	272.15	295.922023
296.15	186.27422	269.15	429.299357	274.15	298.136824
298.15	187.2068	271.15	432.72242	276.15	300.105536
300.15	188.96834	273.15	436.26352	278.15	302.381859
302.15	189.7973	275.15	440.15873	280.15	304.04296
304.15	191.62792	277.15	443.34572	282.15	306.319283
306.15	192.83682	279.15	447.004857	284.15	308.041906
308.15	194.42566	281.15	450.309883	286.15	310.256707
310.15	196.15266	283.15	453.496873	288.15	312.286941
312.15	197.32702	285.15	457.746193	290.15	314.194131

314.15	198.98494	287.15	461.995513	292.15	315.486098
316.15	200.26292	289.15	465.418577	294.15	317.085677
318.15	201.43728	291.15	468.251457	296.15	319.485044
320.15	203.02612	293.15	470.730227	298.15	321.023101
322.15	204.58042	295.15	475.687767	300.15	324.468347
324.15	205.8584	297.15	480.409233	302.15	326.067925
326.15	206.8946	299.15	483.596223	304.15	329.020993
328.15	208.58706	301.15	487.491433	306.15	331.297316
330.15	210.14136	303.15	490.79646	308.15	334.742562
332.15	211.5575	305.15	494.69167	310.15	336.895841
334.15	212.62824	307.15	498.704917	312.15	339.295209
336.15	213.83714	309.15	502.364053	314.15	342.678933
338.15	215.14966	311.15	506.613373	316.15	345.632001
340.15	216.2204	313.15	509.9184	318.15	348.831158
342.15	217.98194	315.15	512.633243	320.15	353.199237
344.15	219.43262	317.15	516.764527	322.15	357.136661
346.15	220.39974	319.15	519.83348	324.15	361.812352
348.15	222.05766	321.15	522.548323		
350.15	223.23202	323.15	525.971387		
352.15	224.37184	325.15	529.866597		
354.15	225.23534	327.15	532.817513		
356.15	226.30608	329.15	535.886467		
358.15	227.75676	331.15	539.073457		
360.15	229.48376	333.15	542.49652		
362.15	231.48708	335.15	545.919583		
364.15	233.4904	337.15	549.460683		
366.15	235.70096	339.15	552.883747		
368.15	236.14998	341.15	556.070737		
370.15	237.1171	343.15	559.4938		
372.15	238.53324	345.15	563.507047		
374.15	240.26024	347.15	567.166183		

Con los datos mostrados en la tabla 5-3, se construyeron los gráficos de  $C_{p,m}$  vs  $T$  para los tres compuestos estudiados, los cuales se muestran en la Figura 5.11, de donde se determina la ecuación de la capacidad calorífica en función de la temperatura y la  $C_{p,m}(T = 298.15 \text{ K})$  que posteriormente es utilizada en calorimetría de combustión.

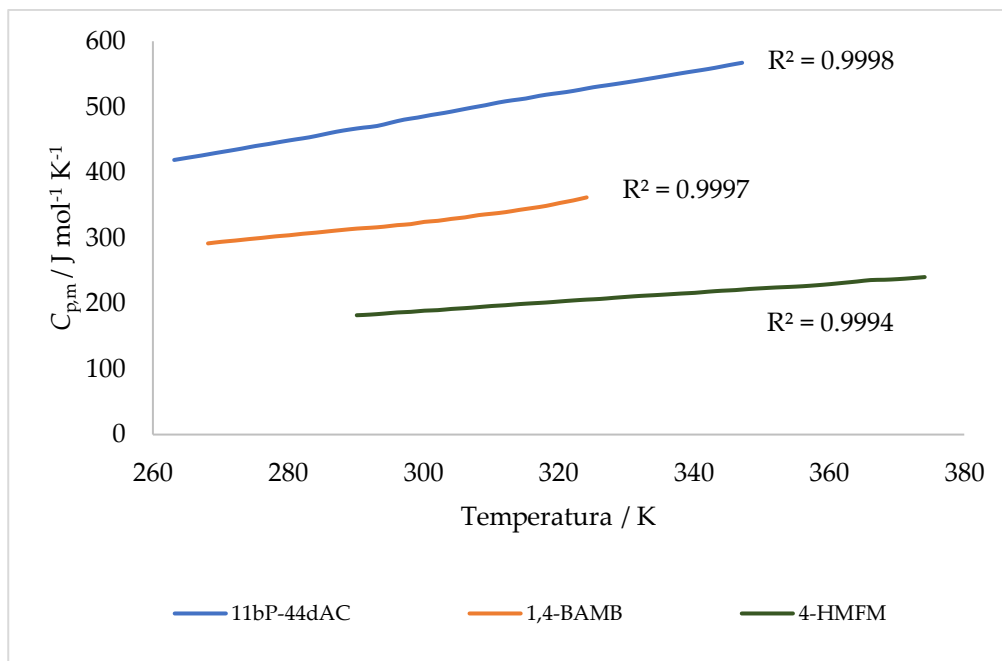


Figura 5.11. Gráfico de capacidad calorífica vs  $T$  de cada compuesto.

Para los tres compuestos estudiados se eligió un ajuste polinómico de orden dos, se llegó a esta elección analizando los gráficos de residuales correspondientes a los ajustes por regresión de órdenes dos, tres y cuatro. Los residuales se calculan por la diferencia entre cada valor de la variable dependiente observado y el valor que se predice a partir de la ecuación de regresión, a las diferentes temperaturas. Este análisis de residuos se utiliza para ver si el modelo de regresión es adecuado [37](Ver Figura 5.12).

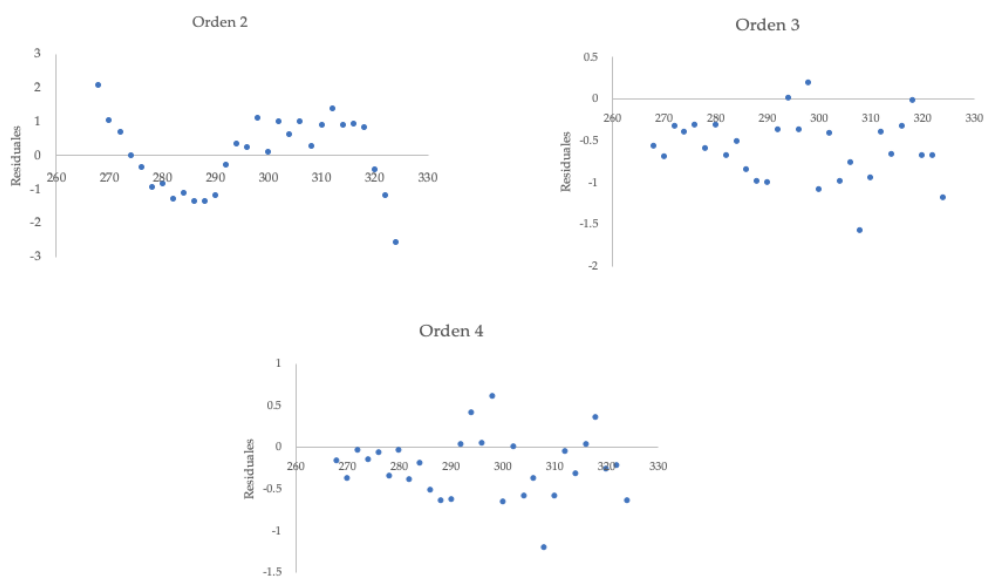


Figura 5.12. Gráfico de residuales del 1,4-BAMB.

Resultados similares a los de la figura 5.12 se obtuvieron para los dos compuestos restantes, y se usó el mismo criterio para determinar el mejor ajuste para la capacidad calorífica.

Tabla 5-4. Ecuaciones de capacidad calorífica en fase cristalina con su intervalo de validez.

Compuesto	Ecuación	Intervalo K	$C_{p,m}(298.15\text{ K})$
	$C_{p,m}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$		$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
11bP-44dAC	$-1.253 \times 10^{-3}T^2 + 2.538 T - 1.634 \times 10^2$ R = 0.9997	263.15 a 347.15	482.30 $\pm 1.17$
1,4-BAMB	$8.587 \times 10^{-3}T^2 - 3.916 T + 7.263 \times 10^2$ R = 0.9971	268.15 a 324.15	321.02 $\pm 1.73$
4-HMFM	$-1.131 \times 10^{-4}T^2 + 7.637 \times 10^{-1}T - 30.15$ R = 0.9993	290.15 a 374.15	187.21 $\pm 1.09$

\*La incertidumbre corresponde a dos veces la desviación estándar de la media.

### 5.3. Termogravimetría

De cada experimento de TGA se obtiene un termograma como el que se muestra en la Figura 5.13. Debido a que en las pruebas preliminares no se observó una pérdida de masa en el proceso de sublimación, se decidió estudiar el proceso de vaporización.

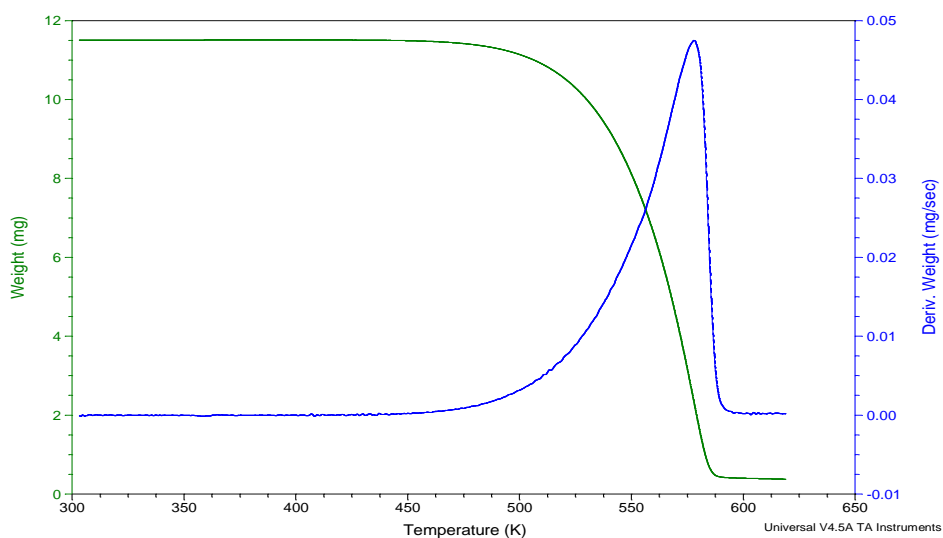


Figura 5.13. Termograma característico de un experimento de TGA.

En las tablas 5-5 hasta 5-7 se muestran los valores representativos, obtenidos del termograma y se enlistan los datos de temperatura ( $T$ ), velocidad de pérdida de masa ( $dm/dt$ ). Se muestran los valores de  $1/T$  y  $\ln(dm/dt \cdot T)$ , ya que de acuerdo a la ecuación 3.14, graficando estos parámetros obtenemos una línea recta, de cuya pendiente se puede determinar la entalpía de cambio de fase.

Tabla 5-5. Valores de la velocidad de pérdida de masa obtenidos por TGA para el 11bP-44dAC.

11bP-44dAC									
1				2			3		
$\frac{T}{K}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
493	2.3299	2.028	-13.677	2.1848	2.028	-13.741	2.2917	2.028	-13.693
495	2.5698	2.020	-13.575	2.4172	2.020	-13.636	2.4774	2.020	-13.612
497	2.8195	2.012	-13.478	2.6392	2.012	-13.544	2.7375	2.012	-13.508
499	3.0712	2.004	-13.389	2.9122	2.004	-13.442	3.0297	2.004	-13.402
501	3.3448	1.996	-13.299	3.1922	1.996	-13.346	3.2888	1.996	-13.316
503	3.6507	1.988	-13.208	3.4840	1.988	-13.254	3.6139	1.988	-13.218
505	3.9757	1.980	-13.119	3.7993	1.980	-13.164	3.9436	1.980	-13.127
507	4.3314	1.972	-13.029	4.1921	1.972	-13.062	4.2837	1.972	-13.040
509	4.7316	1.965	-12.937	4.5428	1.965	-12.977	4.7036	1.965	-12.942
511	5.1232	1.957	-12.853	4.9702	1.957	-12.883	5.1026	1.957	-12.857
513	5.5589	1.949	-12.768	5.3774	1.949	-12.801	5.5491	1.949	-12.769
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = -11.90646 \frac{1}{T}$				$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = -11.90779 \frac{1}{T}$			$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = -11.78248 \frac{1}{T}$		
$r^2 = 0.99996$				$r^2 = 0.99982$			$r^2 = 0.99973$		
$\Delta_f^g H_m = (99.0 \pm 0.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				$\Delta_f^g H_m = (99.0 \pm 1.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			$\Delta_f^g H_m = (98.0 \pm 1.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tabla 5-6. Valores de la velocidad de pérdida de masa obtenidos por TGA para el 4-HMFM.

4-HMFM									
1				2			3		
$\frac{T}{K}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
420	2.8917	2.381	-13.621	2.7518	2.381	-13.671	2.7652	2.381	-13.666
422	3.2446	2.370	-13.501	3.0678	2.370	-13.557	3.1338	2.370	-13.536

424	3.6271	2.358	-13.385	3.4120	2.358	-13.446	3.4945	2.358	-13.422
426	4.0472	2.347	-13.271	3.8282	2.347	-13.326	3.8885	2.347	-13.311
428	4.4733	2.336	-13.166	4.2490	2.336	-13.217	4.3198	2.336	-13.201
430	4.9914	2.326	-13.052	4.6968	2.326	-13.113	4.8202	2.326	-13.087
432	5.4846	2.315	-12.953	5.2470	2.315	-12.997	5.3331	2.315	-12.981
434	6.1070	2.304	-12.841	5.8112	2.304	-12.890	5.9069	2.304	-12.874
436	6.7437	2.294	-12.737	6.3694	2.294	-12.794	6.5281	2.294	-12.770
438	7.4108	2.283	-12.638	7.0798	2.283	-12.684	7.2031	2.283	-12.667
440	8.1694	2.273	-12.536	7.7747	2.273	-12.586	7.9334	2.273	-12.565
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = -9.99521 \frac{1}{T}$			$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = -10.05600 \frac{1}{T}$			$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = -10.11038 \frac{1}{T}$			
$r^2 = 0.99981$			$r^2 = 0.99986$			$r^2 = 0.99976$			
$\Delta_1^{\circ} H_m = (83.1 \pm 1.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			$\Delta_1^{\circ} H_m = (83.6 \pm 1.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			$\Delta_1^{\circ} H_m = (84.1 \pm 1.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			

Tabla 5-7. Valores de la velocidad de pérdida de masa obtenidos por TGA para el 1,4-BAMB.

1				2		
$\frac{T}{\text{K}}$	$\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9$ kg · s <sup>-1</sup>	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$	$\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9$ kg · s <sup>-1</sup>	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
400	1.1043E-04	2.500	-23.843	1.1416E-04	2.500	-23.810
401	1.1673E-04	2.494	-23.785	1.2071E-04	2.494	-23.751
402	1.2317E-04	2.488	-23.729	1.2654E-04	2.488	-23.702
403	1.2988E-04	2.481	-23.673	1.3461E-04	2.481	-23.637
404	1.3834E-04	2.475	-23.608	1.4257E-04	2.475	-23.578
405	1.4462E-04	2.469	-23.561	1.4889E-04	2.469	-23.532
406	1.5327E-04	2.463	-23.500	1.5744E-04	2.463	-23.473
407	1.6116E-04	2.457	-23.448	1.6517E-04	2.457	-23.423
408	1.6898E-04	2.451	-23.398	1.7487E-04	2.451	-23.363
409	1.7837E-04	2.445	-23.341	1.8462E-04	2.445	-23.307
410	1.8752E-04	2.439	-23.289	1.9374E-04	2.439	-23.256
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = -9.09235 \frac{1}{T}$				$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = -9.08763 \frac{1}{T}$		
$r^2 = 0.99966$				$r^2 = 0.99964$		
$\Delta_1^{\circ} H_m = (75.6 \pm 0.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				$\Delta_1^{\circ} H_m = (75.5 \pm 0.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Una de las limitantes en el desarrollo de este trabajo fue la cantidad de sustancia disponible para realizar el número suficiente de experimentos; es por esta razón que se muestra una tabla con sólo dos experimentos para el 1,4-BAMB.

Debido a que en las pruebas preliminares no se observó una pérdida de masa en el proceso de sublimación, se decidió estudiar el proceso de vaporización. Una vez obtenida la entalpía de vaporización se puede calcular la entalpía de sublimación conjuntando los obtenidos por TGA con los valores obtenidos por DSC, esto es válido debido a que la entalpía es una función de estado. La ruta teórica utilizada para calcular la  $\Delta_{cr}^g H_m$  y llevarla a la temperatura de 298.15 K, se muestra en la Figura 5.14.

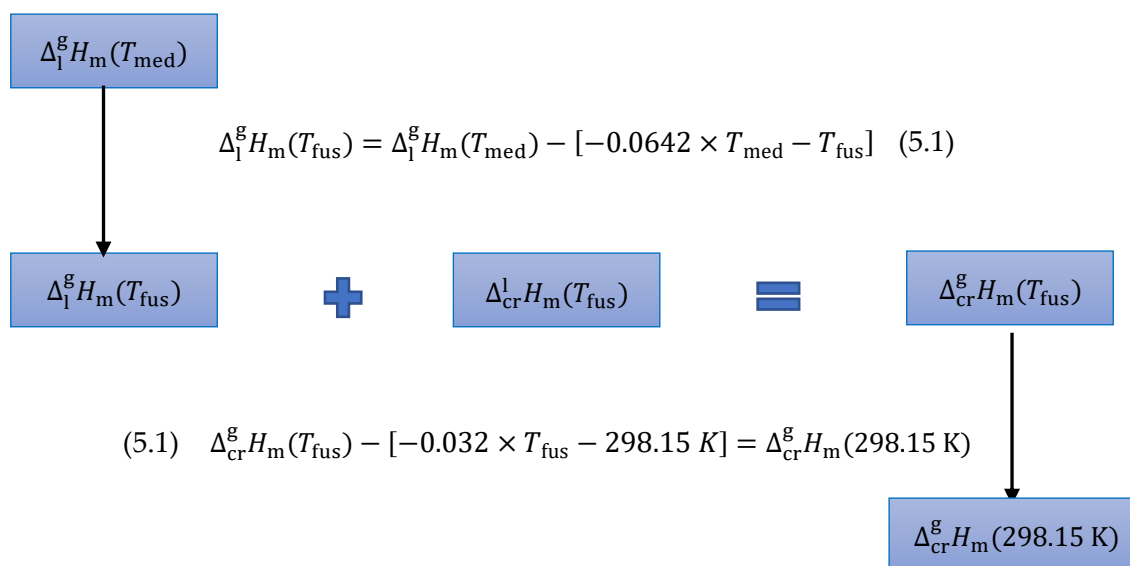


Figura 5.14. Ruta teórica para determinar la entalpía de sublimación a  $T=298.15 K$ .

Con la ecuación 5.1 se calculó la entalpía de vaporización ( $\Delta_1^g H_m$ ) a la temperatura de fusión. Estando la entalpía de vaporización y fusión a la misma temperatura podemos calcular la entalpía de sublimación a la temperatura de fusión [ $\Delta_{cr}^g H_m(T_{fus})$ ]. Se optó por seguir esta metodología debido a la falta de valores experimentales de las capacidades caloríficas tanto en fase gaseosa como en fase líquida. Las ecuaciones 5.1 y 5.2 fueron propuestas por Chickos *et al* [38].

Tabla 5-8 Entalpías de cambio de vaporización y sublimación obtenidas por TGA.

Compuesto	$\frac{T_{med}}{K}$	$\frac{\Delta_1^g H_m(T_{med})}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_1^g H_m(T_{fus})}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^g H_m(T_{fus})}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^g H_m(298.15 K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
11bP-44dAC	503	$99.0 \pm 0.5$	$108.2 \pm 0.5$	$139.3 \pm 1.2$	$141.3 \pm 1.2$
1,4-BAMB	405	$75.6 \pm 0.4$	$79.4 \pm 0.4$	$120.6 \pm 1.6$	$122.2 \pm 1.6$
4-HMFM	430	$83.4 \pm 2.6$	$85.9 \pm 2.6$	$113.1 \pm 3.6$	$116.1 \pm 3.6$

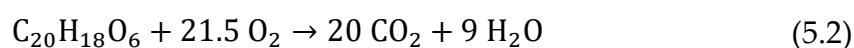
La incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida para obtener el 95% de confianza e incluye las contribuciones de la  $\Delta_{cr}^l H_m$ .

Los valores mostrados en la tabla 5-8, nos proporciona información sobre la cantidad de energía necesaria para romper los enlaces intermoleculares que mantienen unidas a las moléculas en la fase sólida y de esta manera, llevar al sistema desde la fase sólida hasta la fase gaseosa. En este sentido podemos decir que el compuesto con las mayores fuerzas intermoleculares será el que tenga la mayor entalpía de sublimación. Esta información es necesaria para conocer el valor de la entalpía de formación en fase gaseosa, sobre la cual hablaremos en el próximo capítulo.

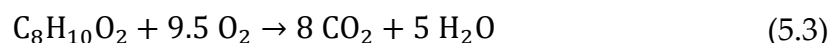
#### 5.4. Calorimetría de combustión

Los valores de energía de combustión están referidos a las reacciones de combustión idealizadas de los compuestos en estudio, mostradas en las ecuaciones 5.3, 5.4 y 5.5.

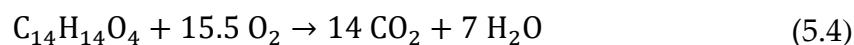
11bP-44dAC:



4-HMFM:



1,4-BAMB:



En las tablas 5-9 a 5-11 se muestran los resultados de los experimentos de combustión de cada compuesto. En las tablas se presentan los valores de  $m(\text{compuesto})$ ,  $m(\text{algodón})$  y únicamente para el 4-HMFM la  $m(\text{aceite de parafina})$ , la temperatura inicial  $T_i$ , temperatura final  $T_f$ , la corrección al incremento de temperatura  $\Delta T_{\text{corr}}$ , el incremento de temperatura corregido  $\Delta T_c$ , los equivalentes energéticos del estado inicial  $\varepsilon_i(\text{cont})$  y final  $\varepsilon_f(\text{cont})$ , la energía suministrada para dar ignición  $\Delta U_{\text{ing}}$ , la energía del proceso isotérmico de la bomba  $\Delta U_{\text{IBP}}$ , y la energía de combustión estandar del compuesto  $\Delta_c u^o(\text{compuesto})$ . La incertidumbre corresponde a la incertidumbre estándar, se obtiene dividiendo la desviación estándar entre el número de datos menos uno.

Tabla 5-9 Valores de los experimentos de combustión realizados para el 4-HMFM a  $T=298.15$  K y  $p=0.1$  Mpa

	1	2	3	4	5	6
$m$ (compuesto)/g	0.036615	0.035929	0.035981	0.036876	0.035661	0.035541
$m$ (aceite de parafina)/g	0.004491	0.004306	0.004112	0.004207	0.004623	0.004871
$m$ (algodón)	0.001148	0.000978	0.001126	0.001128	0.001116	0.001115
$m$ (platino)/g	0.230912	0.231047	0.231372	0.231573	0.231377	0.231387
$n_i$ (H <sub>2</sub> O)/mol	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056
$T_i$ /K	298.1556	298.1540	298.1552	298.1555	298.1565	298.1551
$T_f$ /K	299.2433	299.2167	299.2174	299.2431	299.2288	299.2282
$\Delta T_{\text{corr}}$ /K	0.0427	0.0428	0.0463	0.0466	0.0457	0.0406
$\Delta T_c$ /K	1.0451	1.0199	1.0159	1.0410	1.0266	1.0325
$\varepsilon$ calor ( $-\Delta T_c$ )/kJ	-1.3391	-1.3069	-1.3017	-1.3339	-1.3155	-1.3230
$\varepsilon$ cont ( $-\Delta T_c$ )/kJ	-0.0013	-0.0013	-0.0013	-0.0013	-0.0013	-0.0013
$\Delta U_{i_{\text{gn}}}$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\varepsilon_i$ (cont)/kJ·K	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
$\varepsilon_f$ (cont)/kJ·K	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
$\Delta U_{\text{IBP}}$ /kJ	-1.3362	-1.3040	-1.2987	-1.3310	-1.3126	-1.3200
( $-\Delta U_{\text{corr}}$ )/kJ	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007
( $-m\Delta_c u^\circ$ ) (aceite de parafina)/kJ	0.2082	0.1997	0.1907	0.1951	0.2144	0.2252
( $-m\Delta_c u^\circ$ ) (algodón)/kJ	0.0195	0.0166	0.0191	0.0191	0.0189	0.0189
( $-m\Delta_c u^\circ$ ) (compuesto)/kJ	1.1078	1.0870	1.0882	1.1161	1.0786	1.0752
$\Delta_c u^\circ$ (compuesto)/kJ·g <sup>-1</sup> )	-30.2553	-30.2541	-30.2437	-30.2663	-30.2459	-30.2524

$$-\Delta_c u^\circ(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} = 30.2529 \pm 0.0016$$

$$\Delta_c u^\circ = \frac{[\Delta U_{\text{IBP}} + \Delta_\Sigma u_i - \Delta_\Sigma u_f - m\Delta_c u^\circ(\text{parafina}) - m\Delta_c u^\circ(\text{algodón}) + m\Delta_{\text{dec}} U^\circ(\text{HNO}_3)]}{m}$$

Tabla 5-10 Valores obtenidos de los experimentos de combustión del 11bP-44dAC a  $T=298.15$  K y  $p=0.1$  Mpa

	1	2	3	4	5
$m$ (compuesto)/g	0.040513	0.040541	0.040321	0.039621	0.040481
$m$ (algodón)	0.001462	0.001462	0.001462	0.000995	0.001164
$m$ (platino)/g	0.231265	0.231265	0.231136	0.231873	0.231136
$n_i$ (H <sub>2</sub> O)/mol	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056
$T_i$ /K	298.1532	298.1558	298.1539	298.1556	298.1539
$T_f$ /K	299.0758	299.0827	299.0733	299.0621	299.0712
$\Delta T_{\text{corr}}$ /K	0.0438	0.0474	0.0446	0.0524	0.0427
$\Delta T_c$ /K	0.8788	0.8795	0.8748	0.8541	0.8746
$\varepsilon$ calor ( $-\Delta T_c$ /kJ)	-1.1261	-1.1270	-1.1209	-1.0944	-1.1206
$\varepsilon$ cont ( $-\Delta T_c$ /kJ)	-0.0011	-0.0011	-0.0010	-0.0010	-0.0010
$\Delta U_{i_{\text{gn}}}$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\varepsilon_i$ (cont)/kJ·K	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
$\varepsilon_f$ (cont)/kJ·K	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
$\Delta U_{\text{IBP}}$ /kJ	-1.1230	-1.1238	-1.1178	-1.0912	-1.1175
( $-\Delta U_{\text{corr}}$ /kJ)	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008
( $-m\Delta_c u^\circ$ ) (algodón)/kJ	0.0248	0.0248	0.0248	0.0169	0.0197
( $-m\Delta_c u^\circ$ ) (compuesto)/kJ	-1.0974	-1.0982	-1.0922	-1.0735	-1.0970
$\Delta_c u^\circ$ (compuesto)/kJ·g <sup>-1</sup> )	-27.0876	-27.0886	-27.0876	-27.0942	-27.0991

$$-\Delta_c u^\circ(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} = 27.0914 \pm 0.0012$$

$$\Delta_c u^\circ = \frac{[\Delta U_{\text{IBP}} + \Delta_\Sigma u_i - \Delta_\Sigma u_f - m\Delta_c u^\circ(\text{parafina}) - m\Delta_c u^\circ(\text{algodón}) + m\Delta_{\text{dec}} U^\circ(\text{HNO}_3)]}{m}$$

Tabla 5-11 Valores obtenidos de los experimentos de combustión del 1,4-BAMB a  $T=298.15\text{ K}$  y  $p=0.1\text{ Mpa}$

	1	2	3	4
$m$ (compuesto)/g	0.039377	0.035584	0.039595	0.040919
$m$ (algodón)	0.001087	0.001272	0.001326	0.001116
$m$ (platino)/g	0.2316	0.2312	0.2316	0.2314
$n_i$ (H <sub>2</sub> O)/mol	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056
$T_i$ /K	298.1556	298.1547	298.1526	298.1541
$T_f$ /K	299.0892	298.9908	299.0827	299.1369
$\Delta T_{\text{corr}}$ /K	0.0555	0.0384	0.0445	0.0705
$\Delta T_{\text{c}}$ /K	0.8781	0.7977	0.8856	0.9123
$\varepsilon$ calor ( $-\Delta T_{\text{c}}/kJ$ )	-1.1252	-1.0222	-1.1348	-1.1689
$\varepsilon$ cont ( $-\Delta T_{\text{c}}/kJ$ )	-0.0011	-0.0010	-0.0011	-0.0011
$\Delta U_{i_{\text{gn}}}$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\varepsilon_i$ (cont)/kJ·K	0.0011	0.0011	0.0012	0.0012
$\varepsilon_f$ (cont)/kJ·K	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
$\Delta U_{\text{IBP}}$ /kJ	-1.1220	-1.0189	-1.1317	-1.1658
( $-\Delta U_{\text{corr}}$ /kJ)	0.0007	0.0007	0.0007	0.0008
( $-m\Delta_c u^\circ$ ) (algodón)/kJ	0.0184	0.0215	0.0225	0.0189
( $-m\Delta_c u^\circ$ ) (compuesto)/kJ	-1.10289	-0.9967	-1.1085	-1.1461
$\Delta_c u^\circ$ (compuesto)/kJ·g <sup>-1</sup> )	-28.0087	-28.0098	-27.9960	-28.0090

$$-\Delta_c u^\circ(\text{cr}, 298.15\text{ K}) \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} = \mathbf{28.0059 \pm 0.0022}$$

$$\Delta_c u^\circ = \frac{[\Delta U_{\text{IBP}} + \Delta_{\Sigma} u_i - \Delta_{\Sigma} u_f - m\Delta_c u^\circ(\text{parafina}) - m\Delta_c u^\circ(\text{algodón}) + m\Delta_{\text{dec}} U^\circ(\text{HNO}_3)]}{m}$$

### 5.4.1. Cálculo de la entalpía de combustión molar estándar

La entalpía de combustión molar estándar ( $\Delta_c H_m^o$ ) se calculó a partir de los valores de la energía de combustión específica ( $\Delta_c U_m$ ), considerando las masas molares para obtener  $\Delta_c U_m^o$  y utilizando la ecuación 5.6 que relaciona la energía interna con la entalpía:

$$\Delta_c H_m^o = \Delta_c U_m^o + \Delta n \cdot RT, \quad (5.5)$$

donde  $\Delta n$  es la variación de los coeficientes estequimétricos únicamente de las especies gaseosas involucradas en la reacción de combustión idealizada (Ecuación 5.7), y el resto de las variables ya han sido mencionadas en apartados anteriores.

$$\Delta n = \sum_{i=1}^n \nu_i(\text{productos en fase gaseosa}) - \sum_{i=1}^n \nu_j(\text{reactivos en fase gaseosa}) \quad (5.6)$$

donde  $\nu_i$  es el coeficiente estequimétrico de los productos y  $\nu_j$  de los reactivos

### 5.4.2. Cálculo de la entalpía de formación molar estándar

Obtenida la entalpía de combustión, se obtuvo la entalpía molar estándar de formación en fase cristalina, tomando como base las siguientes reacciones:

11bP-44dAC:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^o [\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6(\text{cr})] \\ = 20 \Delta_f H_m^o [\text{CO}_2(\text{g})] + 9 \Delta_f H_m^o [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c U_m^o [\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6(\text{cr})] \end{aligned} \quad (5.7)$$

1,4-BAMB:

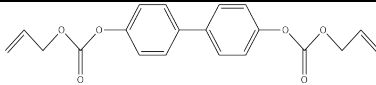
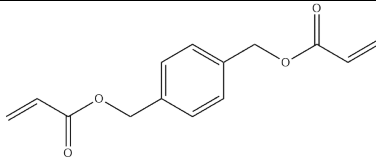
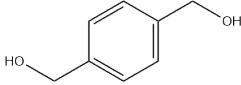
$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^o [\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{cr})] \\ = 14 \Delta_f H_m^o [\text{CO}_2(\text{g})] + 7 \Delta_f H_m^o [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c U_m^o [\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{cr})] \end{aligned} \quad (5.8)$$

4-HMFM:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^o [\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{cr})] \\ = 8 \Delta_f H_m^o [\text{CO}_2(\text{g})] + 5 \Delta_f H_m^o [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c U_m^o [\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{cr})] \end{aligned} \quad (5.9)$$

En la tabla 5.12, se muestran los valores obtenidos de las entalpías estándar de combustión y formación en fase cristalina de los tres compuestos estudiados.

Tabla 5-12 Resultados de energía, entalpía de combustión molar estándar, entalpía de formación molar estándar en fase cristalina y en fase gaseosa a 298.15 K.

Compuesto	Estructura	$\frac{\Delta_c U_m^0(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_c H_m^0(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^0(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
11bP-44dAC		-9600.6 ±3.8	-9604.3 ±3.8	-838.4 ±6.5
1,4-BAMB		-6898.4 ±2.9	-6902.1 ±2.9	-607.8 ±4.7
4-HMFM		-4180.2 ± 1.7	-4184.0 ±1.7	-393.2 ±2.7

La incertidumbre corresponde a la expandida para obtener el 95% de confianza, incluyendo las contribuciones de incertidumbre del equivalente calorimétrico y de las energías de combustión del ácido benzoico, del algodón y en su caso del auxiliar. Para  $\Delta_f H_m^0(\text{cr})$ , se incluyen las incertidumbres de la entalpía de formación del agua y del dióxido de carbono.

Se puede observar que la entalpía de combustión más negativa es la del 11bP-44dAC, esto es de esperarse de acuerdo a la cantidad de enlaces que se rompen y se forman. En la combustión de este compuesto se deben romper más enlaces C-O aunado al doble anillo aromático, requiriéndose más energía para la ruptura de todos los enlaces, comparándola con la energía necesaria para la ruptura de los enlaces de las otras dos moléculas. Si tenemos en cuenta que el 4-HMFM es la estructura base del 1,4-BAMB, es comprensible que su energía de combustión sea mayor por la contribución de los grupos C=O y C=C, añadidos durante su síntesis.

Para el compuesto 4-HMFM, Parks y Mosher (1962) [8] ya habían determinado la entalpía de formación por calorimetría de combustión, pero solo en fase cristalina, obteniendo un valor de  $\Delta_f H_m^0(\text{cr}) = 393.9 \pm 0.08$  (kJ mol<sup>-1</sup>). La entalpía obtenida en el presente trabajo es un valor muy cercano al valor reportado por estos autores.

### 5.4.3. Entalpía estándar de formación en fase gaseosa.

En la tabla 5-13 se muestran las entalpías estándar de formación en fase gaseosa para cada uno de los compuestos estudiados. Este valor se obtuvo a partir de la entalpía estándar de formación en fase cristalina y de la entalpía de sublimación a la temperatura de 298.15 K.

Tabla 5-13 Entalpías de formación molar en fase gaseosa a  $T= 298.15$  K

Compuesto	Estructura	$\frac{\Delta_f H_m^0(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^0(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
11bP-44dAC		-838.4 ± 6.5	141.3 ±1.2	-697.1 ±6.6
1,4-BAMB		-607.8 ±4.7	122.2 ±1.6	-485.6 ±5.0
4-HMFM		-393.2 ± 2.7	116.1 ±3.6	-277.1 ±4.5

La incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida para obtener el 95% de confianza para la  $\Delta_f H_m^0(\text{g})$  se incluyen las contribuciones de la  $\Delta_{\text{cr}}^g H_m$ .

Una de las aportaciones de este trabajo es la determinación de la entalpía de formación en fase gaseosa del compuesto 4-HMFM, a partir de los datos obtenidos por termogravimetría. Como se mencionó en el apartado 5.3, si tenemos en cuenta la energía necesaria para llevar el sistema de la fase sólida a la fase gaseosa, bajo la premisa de que la energía es una función de estado, podemos conjuntar ambos parámetros para obtener  $\Delta_f H_m^0(\text{g})$ .

## 6. CONCLUSIONES

- 1) Se sintetizaron exitosamente dos monómeros, el 1,4-BAMB con un rendimiento del 53% y el 11bP-44dAC con un rendimiento del 64%.
- 2) Se encontraron las condiciones adecuadas para purificar ambos monómeros con una fracción molar superior a 0.997 y así poder determinar sus propiedades termoquímicas.
- 3) Los estudios por Calorimetría Diferencial de Barrido y por Análisis Termogravimétrico, permitieron observar el comportamiento de los compuestos al aumentar su temperatura y de esta manera se pudieron obtener las propiedades de cambio de fase, como son fusión y vaporización.
- 4) Por calorimetría de combustión se obtuvo un valor de entalpía de formación en fase cristalina  $\Delta_f H_m^o(\text{cr})$  del 4-HMFM, muy cercano al reportado por Parks y Mosher. Además por análisis termogravimétrico y aplicando las ecuaciones propuestas por Chickos se obtuvo su entalpía de sublimación  $\Delta_{\text{sub}} H_m(298.15 \text{ K})$  y finalmente la entalpía de formación en fase gaseosa  $\Delta_f H_m^o(\text{g})$  a 298.15 K; ambos valores no han sido aún reportados en la literatura especializada.
- 5) Se obtuvieron las ecuaciones de capacidad calorífica en función de la temperatura, a presión constante para todos los compuestos estudiados.
- 6) La principal limitante durante el desarrollo de este trabajo fue la cantidad de sustancia requerida para realizar un estudio termoquímico completo de los monómeros sintetizados 1,4-BAMB y 11bP-44dAC, por lo que es necesario sintetizar más compuesto para obtener la cantidad de valores suficientes y obtener resultados más precisos. No obstante los resultados mostrados revelan reproducibilidad experimental, lo que supone una buena determinación de las propiedades termoquímicas de los compuestos estudiados.

## 7. REFERENCIAS

- [1] R. P. Tandon, An International Meet (1995) 4-59.
- [2] L. García, C. Scherer, Introducción a la termodinámica clásica Vol. 536.7 Trillas. México (1995).
- [3] K. Salas, M. Amador, A. Rojas, F. J. Melendez, H. Flores, J. Phys. Chem, 121 (2017), 5509-5519.
- [4] S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, S. A. Kozlova, J. Phys. Chem. A, 112 (2008), 10667-10673.
- [5] A. M. Herrera, J. García, A. A. Pelaez, I. Montalvo, Mater. Sci. Eng. C Mater. 45 (2013), 012008.
- [6] S. P. Verevkin, J. Chem. Thermodyn. 30 (1998), 389-396.
- [7] A. M. Herrera, C. E. Cuevas, M. Caldera, A. A. Pérez, J. Appl. Polym Sci. 134 (2016) 1-9.
- [8] G. S. Parks, H. P. Mosher, The J. Chem. Phys, 37(1962), 919-920.
- [9] S. D. Clas, C. R. Dalton, B. C. Hancock, J. Pharm. Sci. Technol. 2 (1999), 311-320.
- [10] C. N. de Castro, M. J. V. Lourenço, M. O. Sampaio, Thermochim Acta, 347 (2000), 85-91.
- [11] M. E. Brown, J. Chem. Educ, 56(1979), 310.
- [12] G.W.H. Höhne. Differential Scanning Calorimetry 2nd Ed. Sprniger, United States (2003). Cap 1.
- [13] C. Plato, S.R. Glasgow, J. Anal. Chem, 41(1969), 330-336.
- [14] <https://www.perkinelmer.com>, APP Practical Purity Determination by DSC. Consultado el 28 de enero de 2019.
- [15] R.S. Berry, S.A Rice, J. Ross, Physical Chemistry, Oxford University Press, United states of America (2000) Cap 14.
- [16] W.J. Moore, Fisicoquímica Básica, Prentice-Hall hispanoamericana, México (1986) Cap 3.
- [17] J.H. Peter, Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, Royal Society of Chemistry Great Britain (2002). Cap 2.
- [18] D. A. McQuarrie, Physical Chemistry, Molecular Approach, University Science Books, United states of America (1997). Cap 23.
- [19] N. Pieterse, W. W Focke, Thermochim Acta, 406 (2003), 191-198.
- [20] F. Ramos, J. M. Ledo, H. Flores, E. A. Camarillo, J. Carvente, M. P. Amador, Thermochim Acta, 655 (2017), 181-193
- [21] M. A. R. da Silva, G. Pilcher, L.M. Santos, L. M. S. S. Lima, J. Chem. Thermodyn, 39(2007), 689-697
- [22] G. Olofsson, S. Sunner, M. Mansson, Combustion Calorimetry, Pergamon Press, Oxford (1979). Cap 6.
- [23] R. S. Jessup, National Bureau of Standards Boulder co.
- [24] E. A. Camarillo, H. Flores, J. Chem. Thermodyn, 38(2006), 1269-1273.
- [25] L. M. N. B. F. Santos, M. T. Silva, B. Schröder, L. Gomes, J. Therm. Anal. Calorim, 89 (2007), 175-180.

- [26] I. Wadsö, *Sci. Tools* 13 (1966), 33-39.
- [27] S. Waddington, S. Sunner, W. N. Hubbard, In *Experimental Thermochemistry*; F. D. Rossini, Ed.; New York, Vol. 1. 1956.
- [28] Amador, P. Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2004.
- [29] E. W. Washburn, *J. Res. Nat. Bur. Stand* 10 (1933) 525–558.
- [30] [https://engineering.tamu.edu/Media DSC-Q series Getting Started Guide TA Instruments](https://engineering.tamu.edu/Media/DSC-Q%20series%20Getting%20Started%20Guide%20TA%20Instruments). Consultado el 11 de febrero de 2019.
- [31] R. Sabbah, A. Xu-wu, J. S. Chickos, M. L. P. Leitão, M. V. Roux, L. A. Torres, *Termochim. Acta* 331 (1999) 93-204.
- [32] Carvente, J. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, 2016.
- [33] <http://www.mt.com/WGP> Mettler Toledo, el ABC de la pesada, Good Weight Practice. Consultado el 15 de enero de 2019.
- [34] J. L. Horton, T. G. Kollie, L. G. Rubin, *J. Appl. Phys.* 48(1977), 4666-4671.
- [35] K. N. Nian, C. G R Nair, *Thermochim Acta*, 30(1979), 25-35.
- [36] M. S. Westwell, M. S. Searle, D. J. Wales, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 117(1995), 5013-5015.
- [37] J.R. Taylor, *An Introduction to Error Analysis*, University Science Books, United states of America (1997). Cap 4.
- [38] J.S. Chickos, D.G. Hesse, J.F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 271-278.