



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**LICENCIATURA EN QUÍMICO FARMACOBIOLOGO**

---

---

**“ESTUDIO TERMOQUÍMICO DE  
DOS DIMETOXIANILINAS”**

**TESIS PROFESIONAL PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN QUÍMICO FARMACOBIOLOGO**

**PRESENTA:**

**María Antonia Anaya López**

**DIRECTOR DE TESIS**

**Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez**

**ASESOR DE TESIS**

**DR. Henoc Flores Segura**

**PUEBLA, PUE.**

**DICIEMBRE 2019**

## INDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>ANTECEDENTES. ....</b>	<b>4</b>
2.1	Compuestos de estudio. ....	4
2.2	Calorimetría diferencial de barrido.....	5
2.2.1	Flujo de calor. ....	6
2.2.2	Compensación de potencia. ....	9
2.3	Calorimetría de combustión.....	11
2.3.1	Calorímetro de bomba estática. ....	13
2.4	Termogravimetría.....	14
<b>3</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL. ....</b>	<b>18</b>
3.1	Calorimetría diferencial de barrido.....	19
3.1.1	Determinación de pureza, temperatura de fusión y entalpía de fusión. ....	19
3.1.2	Capacidad calorífica.....	22
3.2	Calorimetría de combustión.....	24
3.3	Termogravimetría.....	27
<b>4</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>29</b>
4.1	Calorimetría diferencial de barrido.....	29
4.2	Calorimetría de combustión.....	31
4.3	Análisis termogravimétrico. ....	36
<b>5</b>	<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS .....</b>	<b>39</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSIÓN.....</b>	<b>40</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>41</b>

# 1 INTRODUCCIÓN.

La palabra termodinámica fue usada por primera vez por Thomson, después conocido como Lord Kelvin [1], tiene un origen griego y se traduce como la combinación de:  $\theta\acute{\rho}\rho\mu\eta$ , termo: efecto calentador del sol y  $\delta\upsilon\nu\alpha\mu\iota\varsigma$  , dinámica: potencia, fuerza [2].

En conceptos más actuales, tomando como base su definición de origen, se entiende como la fuerza que produce movimiento [3], siendo un concepto derivado de su etimología.

La Termodinámica es la rama de la ciencia que proporciona una descripción del comportamiento de la materia y la transformación entre las diferentes formas de energía a escala macroscópica, además describe un sistema de interés en términos de sus propiedades de conjunto donde solamente son necesarias unas cuantas variables para describir el sistema y que generalmente, son accesibles a través de medidas.

La Termoquímica es la rama de la Termodinámica que investiga el flujo de calor hacia o desde un sistema en reacción y deduce la energía almacenada en los enlaces químicos conforme los reactantes se convierten en productos, determinando así, si el sistema absorbe energía o la libera al medio [4].

Si nos detenemos a observar el mundo que nos rodea, podemos darnos cuenta que la energía es fundamental en la vida moderna del hombre, por ejemplo, es usada para que funcione la maquinaria y electrodomésticos, para impulsar los vehículos de transporte y para calentarse durante el invierno y refrescarse en el verano, sin embargo, no solo la sociedad moderna depende de la energía; esta es necesaria para cualquier forma de vida. Las plantas utilizan la energía solar para realizar la fotosíntesis. A su vez las plantas proporcionan alimento, del que los humanos obtienen la energía que necesitan para moverse, mantener la temperatura corporal y para que se lleven a cabo las funciones corporales [3]. Pero además de estos usos evidentes en el día a día del ser humano, la energía también forma parte importante de la ciencia y la termodinámica. Haciendo uso de

la calorimetría se puede conocer los valores de entalpía de fusión, entalpía de vaporización, energía de combustión, etc. y a partir de esos valores derivar la entalpía de formación en fase gaseosa de cualquier compuesto de interés.

## 2 ANTECEDENTES.

### 2.1 Compuestos de estudio.

La anilina es un compuesto orgánico que consiste en un grupo amino unido a un grupo fenilo, formando así la amina aromática más simple [5], que tiene diversas aplicaciones como en la fabricación de colorantes, productos químicos, fotográficos, productos químicos agrícolas [6], antioxidantes, herbicidas [7] y como base para los polímeros de polianilina [8]. Sin embargo, existen investigaciones referentes a las polianilinas sustituidas debido a su mayor solubilidad con respecto a las polianilinas no sustituidas. Los primeros experimentos mostraron que los materiales sustituidos, aunque exhibían una mayor solubilidad, también eran menos conductores eléctricos [9].

Por ese motivo el estudio de las anilinas sustituidas han cobrado gran importancia y en este trabajo, se estudiaron dos compuestos, la 2,5-dimetoxianilina (25DMA) y la 2,4-dimetoxianilina (24DMA). Compuestos derivados de la anilina con dos grupos metoxi ( $-\text{OCH}_3$ ) en las posiciones *orto*, *meta* y/o *para* del anillo aromático (Figura 1).

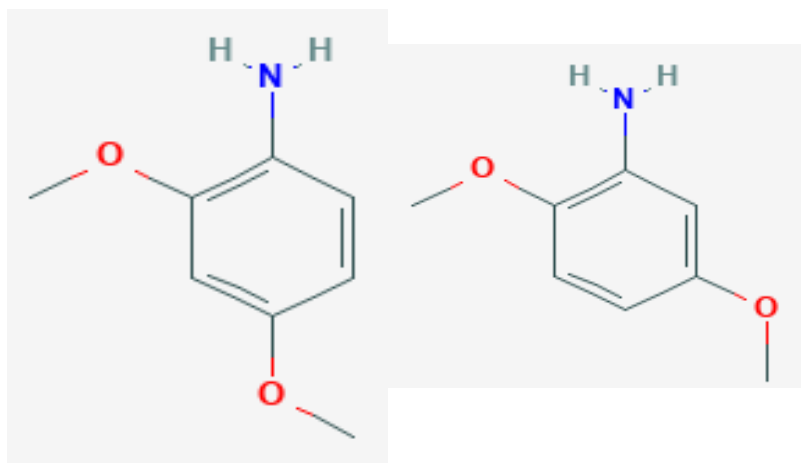


Figura 1. Estructura química de la 2,4-dimetoxianilina (izq.), 2,5-dimetoxianilina (der.).

Uno de los principales usos de estos compuestos es la síntesis electroquímica de polímeros conductores de electricidad, usados como recubrimiento para la protección contra la corrosión de metales [10], además de tener propiedades electrocromáticas, que las hacen útiles para una amplia variedad de productos como ventanas inteligentes, pantallas no emisivas o espejos retrovisores [11].

## 2.2 Calorimetría diferencial de barrido.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que permite la medición del cambio en el flujo de calor de una muestra y de una referencia mientras están sujetos a un incremento de temperatura controlada.

Dicho de otra forma, determina la temperatura y el flujo de calor asociado a la transición de alguna sustancia, en función del tiempo y temperatura [12].

La calorimetría diferencial de barrido se utiliza cada vez más en el área de control de calidad de productos: para inspeccionar materias primas o como medida de acompañamiento durante la fabricación o para el análisis de los productos terminados. Lo anterior, debido a la facilidad de operación y evaluación, a la velocidad, al uso de pequeñas masas de muestra, a los amplios intervalos de temperatura y por poseer la precisión suficiente para tales propósitos.

Otras aplicaciones de la calorimetría diferencial de barrido son:

- Caracterización de materiales.
- Mediciones comparativas (control de calidad, identificación de sustancias o mezclas).
- Investigación de estabilidad.
- Evaluación de diagramas de fase.
- Determinación de pureza.
- Determinación de capacidad calorífica.

Existen dos tipos básicos de calorímetro diferencial de barrido, clasificados por el fundamento de su funcionamiento:

- Flujo de calor.
- Compensación de potencia.

### 2.2.1 Flujo de calor.

El fundamento de este tipo de calorímetro se basa en el intercambio de calor con el medio ambiente, y la señal de medición es la diferencia de temperatura que determina la intensidad del intercambio, el resultado del flujo de calor es proporcional a la diferencia de temperatura.

Uno de los equipos usados en este trabajo de investigación, funciona bajo este fundamento. Consiste en un DSC de la marca TA Instruments modelo Q2000, con una sensibilidad de  $\pm 0.2 \mu\text{W}$  y con un control de temperatura de  $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Está formado por de tres componentes principales: el sistema electrónico; la celda, con los monitores que miden la diferencia del flujo de energía y temperatura y el sistema de enfriamiento, el cual se selecciona dependiendo el intervalo de temperatura al cual se trabajará (Figura 2).



Figura 2. Equipo DSC Q2000

En general, la principal característica de este sistema de medición es que el flujo de calor del horno pasa simétricamente a las muestras a través de un disco de conductividad térmica [13].

En el caso particular del equipo, la celda Tzero está diseñada para la excelencia en el calentamiento y enfriamiento. El sensor de flujo de calor está maquinado simétricamente en una sola pieza de constantán (55% cobre, 45% níquel), de paredes delgadas, empotrado en el bloque de calentamiento de plata. Los beneficios del diseño incluyen una señal de respuesta más rápida, líneas bases más planas y reproducibles, sensibilidad y resolución superiores, mejoras en la precisión de los datos [14].

El termopar Tzero de cromel (90% níquel, 10% cromo)/constantán, está localizado simétricamente entre las plataformas sensoras de la referencia y muestra, y actúa como un sensor independiente de medición y control del horno.

Los termopares de disco de cromel están soldados por debajo de cada plataforma del sensor, proporcionando una medición independiente del flujo de calor medido en la muestra y la referencia que producen mejores resultados (Figura 3).



Figura 3. Imagen del sensor y termopar del equipo Q2000 TA Instruments.

El sistema de medición tipo disco, donde el intercambio de calor se realiza, sirve como soporte de la celda de muestra y de referencia (Figura 4).



Figura 4. Horno del equipo Q2000 TA Instruments.

El intervalo de temperatura de trabajo del equipo es de  $-180$  a  $725\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El sistema de enfriamiento por refrigeración usado con el equipo es un RCS90 que trabaja en un intervalo de  $-90$  a  $500^{\circ}\text{C}$ , enfriando de una temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$  a temperatura ambiente en un tiempo aproximado de 7 minutos.

Los experimentos de alta calidad en este equipo requieren de un control preciso del flujo de los gases de purga, por lo que el equipo está calibrado para trabajar con flujo de gas ajustable entre 0 y 240 mL·min<sup>-1</sup>, precalibrado para helio, nitrógeno, aire y oxígeno, además de ser precalentado antes de ser introducidos en la cámara de muestra, gracias al transductor Tzero, integrado dentro de la mufla de plata de alta conductividad térmica. Ello asegura un ambiente interno altamente uniforme en los sensores de la muestra y la referencia [15].

### 2.2.2 Compensación de potencia.

El calorímetro diferencial de barrido de compensación de potencia es un instrumento con dos microhornos idénticos que se montan dentro de un bloque de aluminio. Los hornos están hechos de una aleación de platino e iridio, cada uno de los cuales contiene un sensor de temperatura (termómetro de resistencia de platino) y una resistencia (elaborada de hilo de platino) (Figura 5) [13].

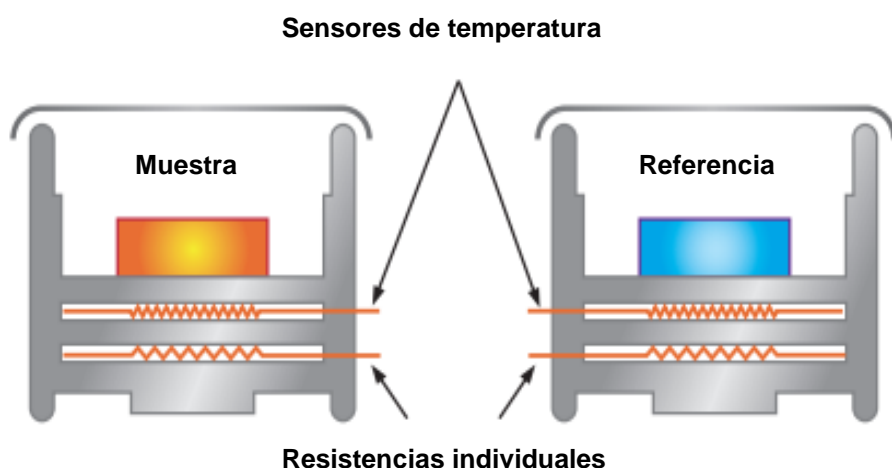


Figura 5. Esquema de los hornos individuales de un DSC de compensación de potencia.

Al realizar un experimento puede ocurrir un evento exotérmico (energía liberada) o endotérmico (energía absorbida) en la muestra, por lo que el equipo aplica o elimina energía del horno de la muestra para compensar el cambio de energía con

respecto al de referencia para mantener así un estado “térmico nulo”, como se puede entender mejor con el grafico de la Figura 6.

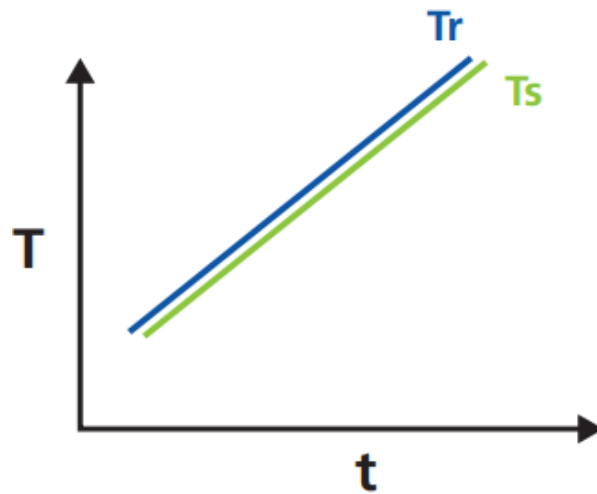


Figura 6. Gráfico representativo del estado “térmico nulo”. Donde  $T_r$ , temperatura de la referencia;  $T_s$ , temperatura de la muestra.

La cantidad de energía requerida para mantener el equilibrio del sistema es directamente proporcional a los cambios de energía que ocurren en la muestra. Con un DSC de doble horno el sistema mide directamente el flujo de energía hacia y desde la muestra [16].



Figura 7. DSC 8000 Perkin Elmer.

El quipo usado con este fundamento fue un DSC 8000 Perkin Elmer como el que se muestra en la figura 7. El cual trabaja en un intervalo de temperatura de  $-180$  a  $750^{\circ}\text{C}$  con una precisión de  $\pm 0.008^{\circ}\text{C}$ .

## 2.3 Calorimetría de combustión.

La calorimetría de combustión es una técnica para medir el cambio de entalpía de una sustancia, haciendo mediciones de la cantidad de energía liberada en forma de calor cuando se lleva a cabo la reacción de combustión.

El cambio de entalpía que ocurre en la combustión de un material en una atmósfera reactiva, generalmente oxígeno bajo presión, es un método muy importante para obtener datos termoquímicos, tanto para la estabilidad de los materiales como para la caracterización del contenido energético por ejemplo de alimentos, combustibles o sustancias de interés [17].

Para hacerlo, la energía en forma de calor se intercambia con un objeto calibrado (calorímetro). El cambio de temperatura de la parte de medición del calorímetro se convierte en la cantidad de calor (ya que la calibración previa se usó para establecer su capacidad calorífica), la medición de la transferencia de energía utilizando este enfoque requiere la definición de un sistema (la sustancia o sustancias que experimentan el cambio químico o físico) y su entorno (los otros componentes del aparato de medición que sirven para proporcionar calor al sistema o absorber el calor del sistema). El conocimiento de la capacidad calorífica de los alrededores y las mediciones cuidadosas de las masas del sistema, sus alrededores y sus temperaturas antes y después del proceso permite calcular la energía transferida [18].

Los primeros estudios relacionados con la calorimetría de combustión se informan en la última parte del siglo XVIII.

Lavoisier y Laplace describieron, en 1784, un calorímetro de hielo a partir del cual se podían determinar los calores de combustión. Estudiaron la liberación de calor de la respiración animal (Figura 8).

En 1788, Crawford utilizó un procedimiento

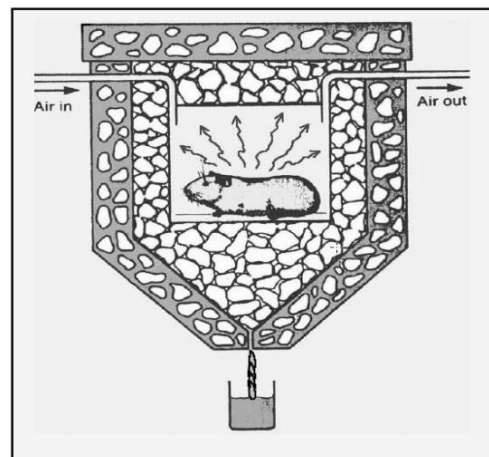


Figura 8. Calorímetro de hielo de Lavoisier y Laplace.

experimental similar mediante el cual concluyó el papel clave del oxígeno durante la combustión de materia orgánica en animales, y esa parte de la energía generada durante este proceso se utiliza a diferentes niveles para el metabolismo animal.

Fue Thompson quien años después, transformó la investigación calorimétrica al comenzar a estudiar los calores de formación de diferentes materiales de uso diario, como madera, aceites y / o licores. Este es el momento que debe considerarse como el comienzo de la calorimetría aplicada.

La probable primera bomba calorimétrica (Figura 9) fue utilizada en 1848 por Andrews para determinar los calores de combustión de una variedad de sustancias sólidas, líquidas y gaseosas. Los gases eran quemados en un cilindro de cobre de paredes delgadas de 580 cm<sup>3</sup> de volumen, mientras que las muestras sólidas y líquidas se colocaron en un crisol de platino introducido en un cilindro de cobre de 4 dm<sup>3</sup> que fue llenada de oxígeno. La ignición de la muestra se logró al pasar a través de un cable de platino la corriente eléctrica generada por una batería [19].

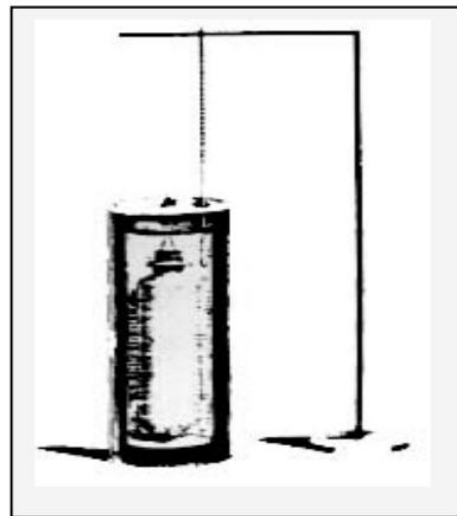


Figura 9. Primera bomba calorimétrica.

Con el paso del tiempo, el descubrimiento de nuevas tecnologías hizo que las bombas de combustión y los calorímetros fueran evolucionando. En la actualidad existen dos tipos de calorímetros de combustión: de bomba estática y rotatoria. Para ésta investigación se utilizó una de bomba estática.

### 2.3.1 Calorímetro de bomba estática.

Un calorímetro de combustión de bomba estática está compuesto por una caja de madera la cual está recubierta por dentro con poliuretano para controlar la temperatura, evitando una fuga térmica entre el agua recirculante a temperatura constante y el medio ambiente. Dentro se coloca la cubeta calorimétrica (fabricada en latón con un volumen interno de 3 litros) que contiene una cantidad conocida de agua, en la cual está inmerso un agitador para mantener la temperatura del agua uniforme, el termistor y la bomba calorimétrica donde se llevará a cabo la reacción de combustión (Figura 10).

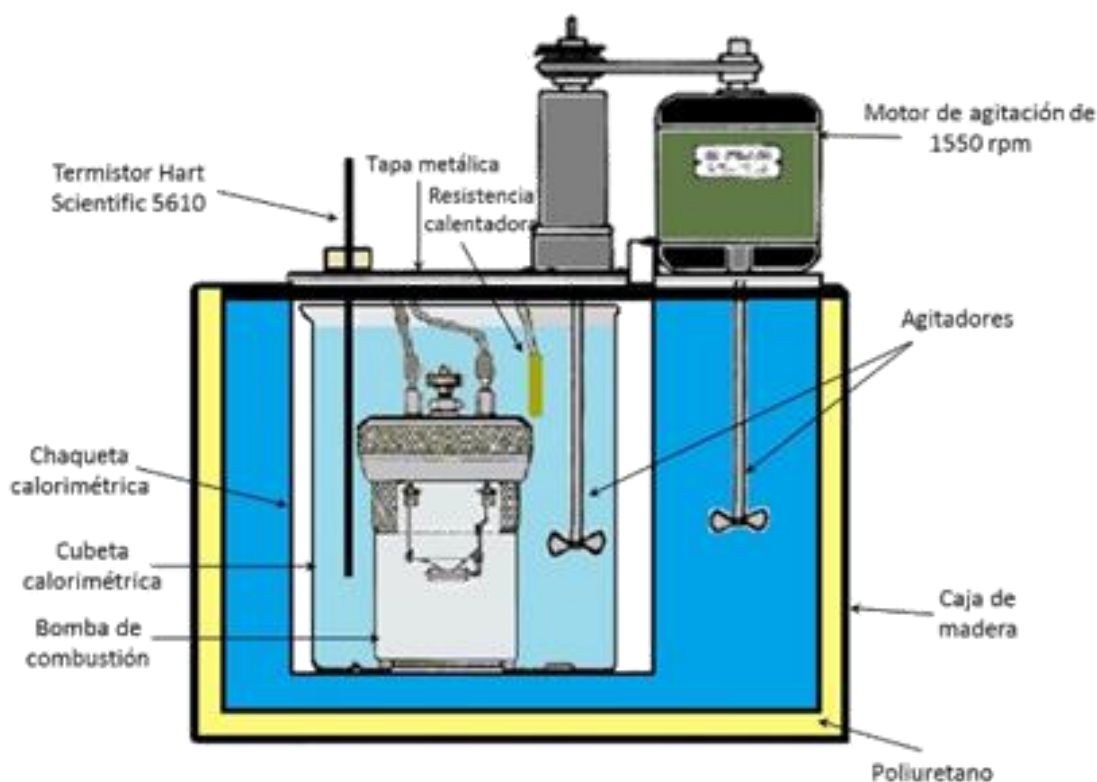


Figura 10. Partes del calorímetro de combustión de bomba estática.

La bomba calorimétrica usada es modelo 1108 de Parr Instrument Company (Figura 11), se puede trabajar con ella a presiones de hasta 40 atmósferas, presenta una válvula de retención de entrada automática y una válvula ajustable para la liberación controlada de gases residuales después de la combustión. Permite el uso de muestras que varían de 0.6 a 1.2 gramos con una liberación de energía máxima de 8000 calorías por carga. Está hecha de un acero inoxidable estabilizado con niobio especial, seleccionado por su excelente resistencia a los ácidos nítricos y sulfúricos mixtos producidos en la combustión [20].



Figura 11. Bomba calorimétrica.

## 2.4 Termogravimetría.

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica de un material y su fracción de componentes volátiles al monitorear el cambio de peso [21] (por medio de una termobalanza) que ocurre cuando una muestra se calienta a una velocidad constante, en un entorno definido y controlado con respecto a la velocidad de calentamiento, la atmósfera de gas, la velocidad de flujo, el tipo de crisol, etc.

Esto ha incrementado su uso en las últimas décadas, por ejemplo, se ha utilizado cada vez más para el control de calidad y el aseguramiento de las materias primas y los productos entrantes, especialmente en la industria de procesamiento de polímeros, la implementación de diversas normas internacionales que describen los principios generales de la termogravimetría para polímeros u otras aplicaciones específicas, como la caracterización de una gran variedad de materiales y aplicaciones incluyendo polímeros, productos farmacéuticos, textiles, alimentos,

cosméticos y otros como análisis composicional para caucho y pérdida por evaporación de aceites lubricantes [22].

En el caso específico de este trabajo se utilizó un equipo TGA Q500 de la marca TA Instruments (Figura 12), que trabaja en un intervalo de temperatura entre temperatura ambiente a 1000°C con una capacidad de muestra de hasta 1 gramo y una sensibilidad en la balanza de 0.1  $\mu\text{g}$  [23].

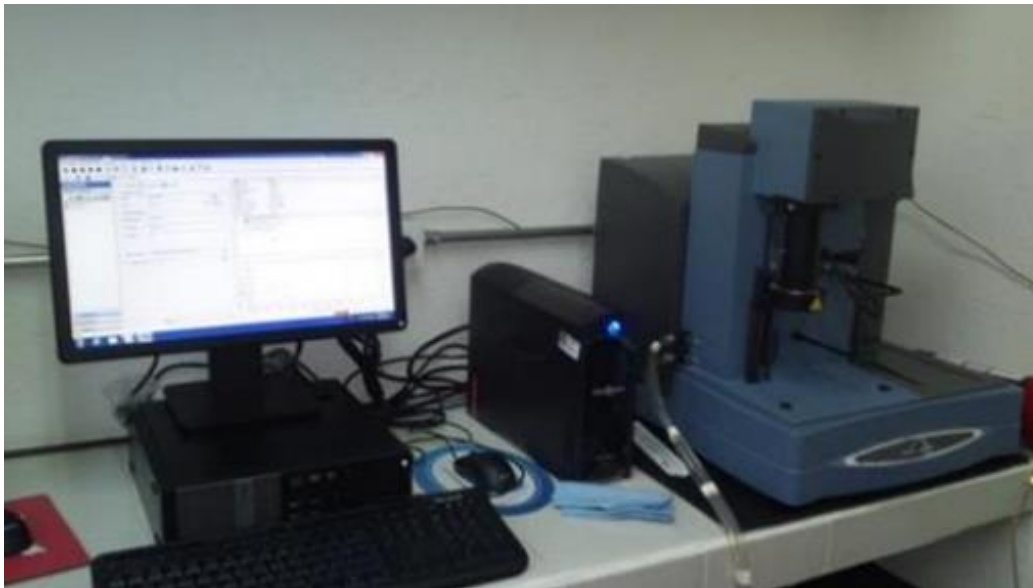


Figura 12. TGA Q500 TA Instruments.

La termobalanza del equipo está en posición vertical es precisa y ultra confiable, se encuentra en un ambiente con temperatura controlada. Funciona bajo el principio de equilibrio nulo, donde un mecanismo automático de corrección ópticamente activo mantiene el brazo de equilibrio en la posición de referencia horizontal (nulo). Una fuente de LED infrarrojo y un par de fotodiodos coincidentes detectan el movimiento del haz, mientras que una bandera unida al brazo de equilibrio controla la cantidad de luz que llega a cada fotodiodo. A medida que cambia el peso de la muestra, el haz se desequilibra y la salida neta del fotodiodo, así se alimenta a un programa de control, que "anula" eléctricamente la balanza. La corriente requerida es directamente proporcional al cambio de peso de la muestra.

El horno cuenta con embobinados de calentador con tecnología patentada que ofrece beneficios como programación de temperatura rápida y precisa.

El equipo cuenta además con diversas partes como la balanza, algunos instrumentos de apoyo usados al momento de trabajar con una muestra como la plataforma para colocar el compuesto y otros para mantener condiciones específicas al momento de realizar los experimentos como el horno que tiene la entrada y salida del gas de purga (Figura 13).

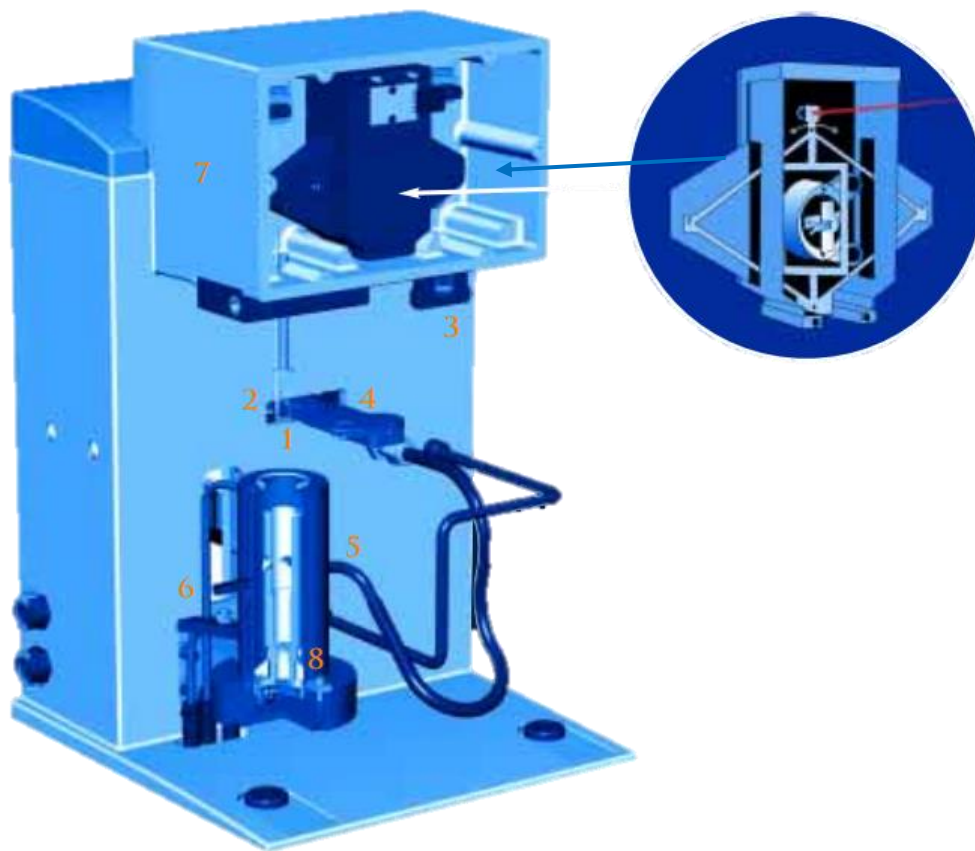


Figura 13. Partes de equipo TGA Q500 marca TA Instruments. 1: bandeja de muestra. 2: termopar. 3: bandeja para tarar. 4: plataforma para colocar la bandeja de muestra. 5: entrada gas de purga. 6: salida del gas de purga. 7: cámara de equilibrio. 8: horno.

El sistema de purga en horizontal en el horno hace que el gas entre a éste y fluya a través de la muestra ubicada en la bandeja suspendida, pero también es importante mencionar que además de este flujo, existe un pequeño suministro por la cámara de equilibrio vertical para evitar cualquier producto de descomposición del compuesto en la cámara de equilibrio (Figura 14) [23]. La bandeja de muestra para el equipo puede ser de aluminio, platino o cerámica.

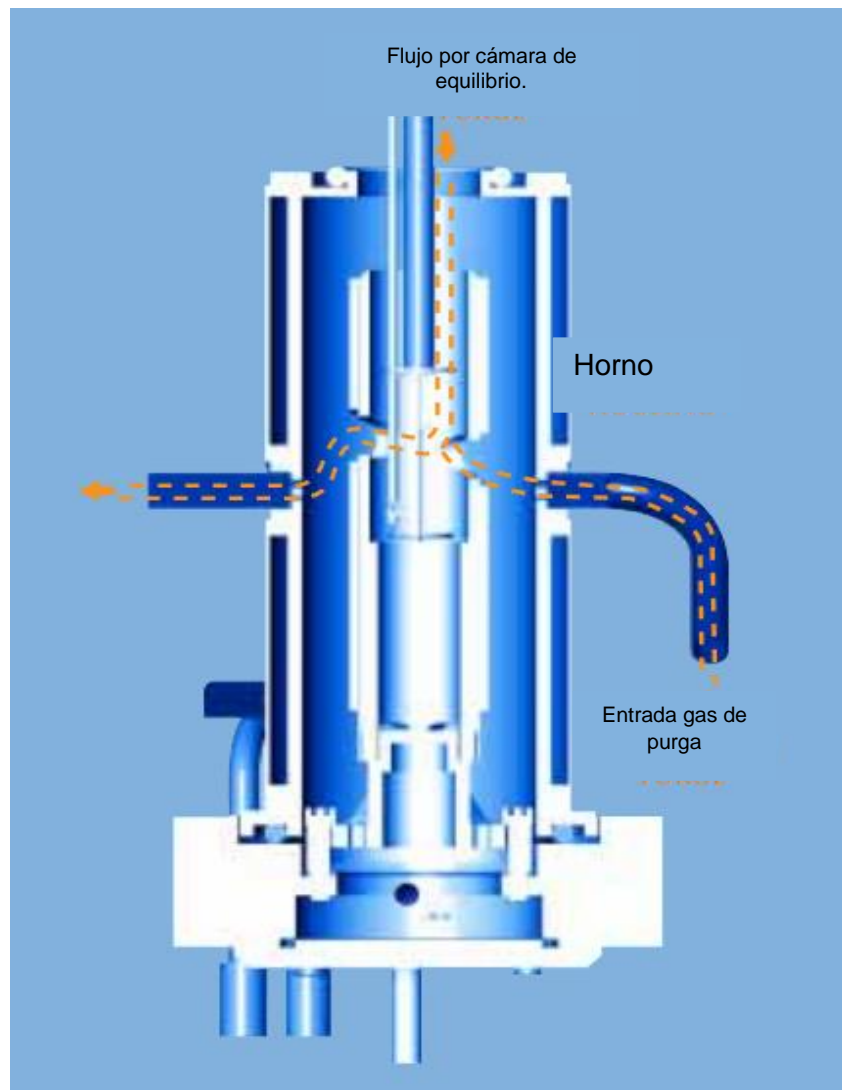
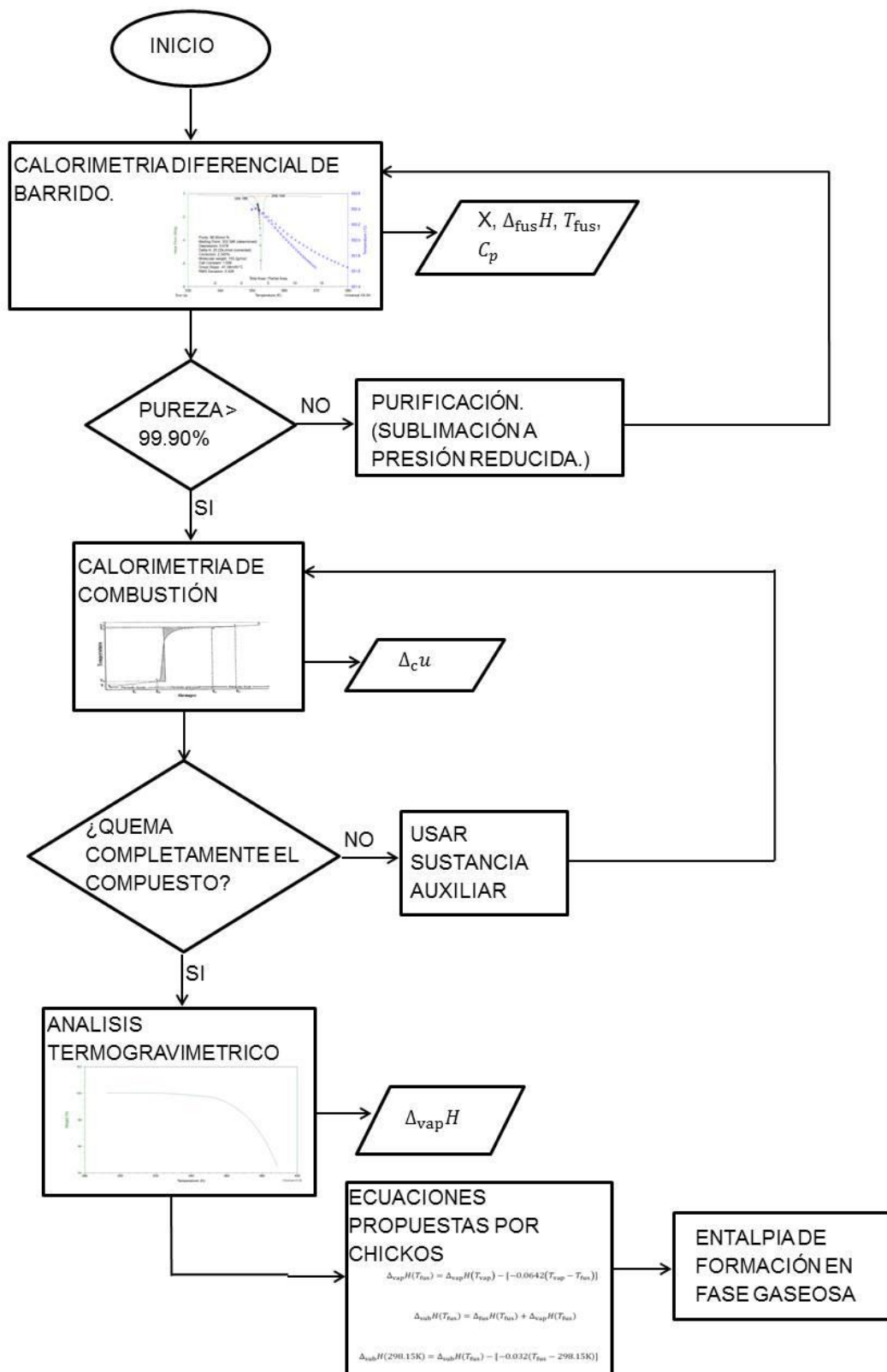


Figura 14. Flujo de gas de purga de horno del TGA Q500.

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.



### 3.1 Calorimetría diferencial de barrido.

#### 3.1.1 Determinación de pureza, temperatura de fusión y entalpía de fusión.

Antes de iniciar con los experimentos de combustión, se debió asegurar que la pureza del compuesto fuera la adecuada para la realización de los mismos. Por ello se realizó una prueba de pureza por calorimetría diferencial de barrido (d.s.c.).

Para este caso fue necesario purificar el compuesto 25DMA por medio de sublimación a presión reducida con un equipo de efusión de Knudsen. Este equipo está formado por un bloque de acero con 4 cavidades cilíndricas, dentro de cada cavidad es colocado un cilindro de aluminio abierto que contiene la muestra de estudio. El bloque de acero está diseñado además para que recircule agua a temperatura conocida, en este caso a 70°C. A 20 centímetros por arriba del bloque de acero se encuentra suspendido un vaso dewar en forma de dedo que contiene hielo triturado y una mezcla 50/50 acetona/agua para mantenerlo frío, coadyuvando a la condensación del compuesto sublimado. La sublimación de compuesto se inicia una vez que la bomba turbomolecular conectada al equipo alcanza la presión de  $1.33 \times 10^{-5}$  Pa, en estas condiciones se dejó transcurrir el experimento durante de 1 hora 30 minutos obteniendo un rendimiento aproximado de 70%.

La determinación de pureza es importante para poder obtener resultados favorables en los experimentos a realizar, debido a que una alta pureza del compuesto nos garantiza que los resultados obtenidos por las diferentes técnicas corresponden al compuesto de interés.

Considerando que la impureza es inmisible en el solvente cuando está en estado sólido y forma una solución ideal cuando se ha fundido, es decir, un sistema eutéctico, se puede realizar el siguiente análisis.

Si la impureza se etiqueta, como es habitual, como componente 2 y la muestra pura como componente 1, los cálculos de disminución de la temperatura de fusión

se basan en la determinación de la fracción molar de la impureza, la cual se expresa en la ecuación 1 [24].

$$x_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \quad (1)$$

Donde  $\Delta_{\text{fus}}H$  es la entalpía de fusión de la sustancia pura,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura de fusión y  $T_0$  es la temperatura de fusión de la sustancia pura.

A la temperatura de  $T = T_f$ , y resolviendo la suma de fracciones, se obtiene la ecuación (2).

$$x_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left[ \frac{T_0 - T_f}{T_0 T_f} \right] \quad (2)$$

Si la disminución de la temperatura de fusión es pequeña, es decir,  $T_0 \approx T_f$ , se puede decir que  $T_0 T_f \approx T_0^2$ , por tanto, se puede sustituir en la ecuación (3).

$$x_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left[ \frac{T_0 - T_f}{T_0^2} \right] \quad (3)$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Van't Hoff y esta relación se aplica solo a niveles bajos de impurezas ( $x_2 < 0.03$ ), que corresponde al extremo izquierdo de la curva  $PQ$  en el diagrama de fases eutéctico simple (Figura 15)

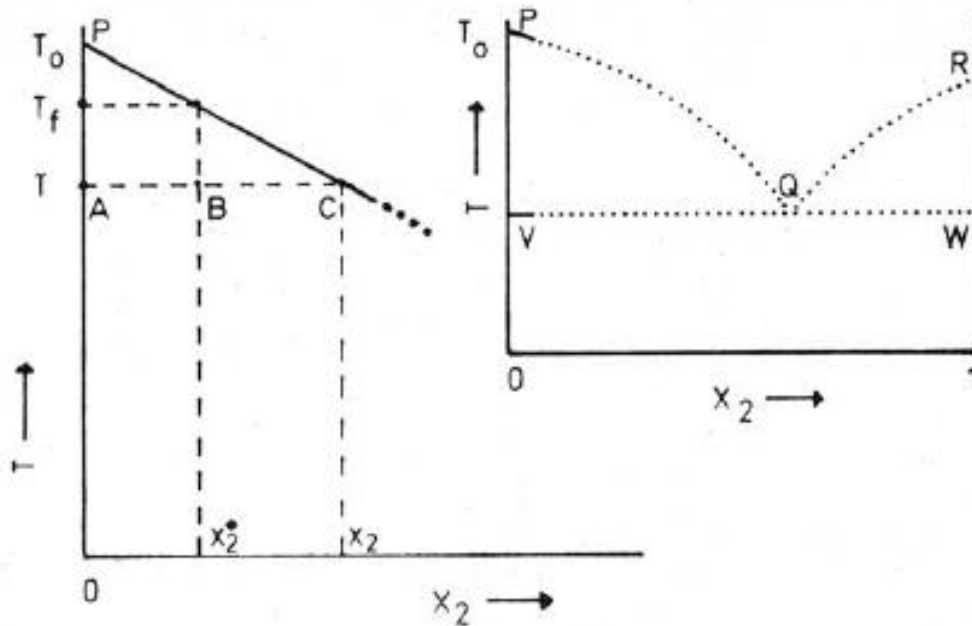


Figura 15. Diagrama de fases eutéctico simple.

Solamente cuando la muestra está completamente fundida  $T > T_f$ , la fracción molar de la impureza en el líquido,  $x_2$ , es la misma que en la muestra original  $x_2^*$ . El valor de  $x_2^*$  es el valor mínimo que alcanza  $x_2$ . A  $T < T_f$  cuando la fracción de muestra fundida ( $F$ ), es menor que la unidad,  $x_2 > x_2^*$ , suponiendo un segmento lineal en la parte inicial de la curva PQ, y usando la ecuación 3, se obtiene la ecuación 4;

$$F = \frac{x_2^*}{x_2} = \frac{x_2^* R T_0^2}{\Delta_{fus} H (T_0 - T)} \quad (4)$$

Reordenando términos

$$T = T_0 - \left[ \frac{x_2^* R T_0^2}{\Delta_{fus} H} \right] \frac{1}{F} \quad (5)$$

Si  $F$  es determinado a varias temperaturas ( $T$ ), se puede graficar la temperatura contra el inverso de la fracción fundida obteniendo una línea recta, siempre que  $\Delta_{fus} H$  sea independiente de la temperatura. Si los valores de  $T_0$  y  $\Delta_{fus} H$  son

conocidos,  $x_2^*$  puede ser determinada desde la medición de la pendiente haciendo uso de la ecuación 6 [24].

$$x_2 = \frac{m \cdot \Delta_{\text{fus}} H}{R \cdot T_0^2} \quad (6)$$

La entalpía de fusión se obtiene por la integración del pico obtenido durante el experimento y la temperatura de fusión del punto máximo del mismo gráfico.

La determinación experimental de la pureza, entalpía y temperatura de fusión se realizó en un equipo DSC Q500 de la marca TA Instruments de flujo de calor. Para llevar a cabo cada experimento, primero se homogenizó la muestra utilizando un mortero, posteriormente se seleccionó una celda Tzero cuidando que no tuviera polvo o sustancias extrañas, se pesó la celda vacía y se colocó una cantidad de muestra de entre 1 a 3 miligramos en una balanza Mettler Toledo. Se cerró la celda herméticamente y se volvió a pesar.

Se seleccionó otra celda con las mismas características que la primera, se cerró y se pesó, esta celda se utilizó como referencia.

Después se colocaron ambas celdas en el lugar correspondiente en el equipo y se programó el equipo con el siguiente método; una rampa de calentamiento de  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  en el intervalo de  $25^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$  para cada uno de los experimentos, todos en atmósfera de nitrógeno con un flujo de  $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 3.1.2 Capacidad calorífica.

La capacidad calorífica  $C_p$  de un sistema cerrado para un proceso infinitesimal se define como:

$$C \equiv \frac{dq}{dT} \quad (7)$$

Donde  $dq$  y  $dT$  son el calor que fluye hacia el sistema y el cambio de temperatura durante el proceso respectivamente, sus unidades de medición son  $J \cdot K^{-1}$ .

El subíndice en  $C$  indica que la capacidad calorífica depende de la naturaleza del proceso. Por ejemplo, en un proceso a presión constante se obtiene  $C_p$ , mientras que si es a volumen constante se obtiene  $C_v$ . La capacidad calorífica a presión constante (o capacidad calorífica isobárica) queda expresada en la ecuación 8.

$$C_p \equiv \frac{dq_p}{dT} \quad (8)$$

La capacidad calorífica específica o calor específico, por lo tanto, es un valor fijo para cada sustancia [25].

$$C \equiv \frac{q}{m dT} \quad (9)$$

Existen dos métodos para la determinación de la capacidad calorífica haciendo uso del DSC, el método “clásico” de tres pasos o el “absoluto” de dos pasos, para este trabajo se utilizó el segundo método. Antes de realizar los experimentos, es necesario realizar la calibración del equipo y obtener el factor de calibración el cual depende de la temperatura,  $K_\Phi(T)$ . Una vez conocido dicho factor, se realizan dos calentamientos en un amplio intervalo de temperatura, uno de ellos se realiza con las celdas vacías para obtener la línea base y determinar el flujo de energía en forma de calor  $\Phi_o$ . El segundo calentamiento se realiza colocando en una de las celdas una cantidad de muestra, registrando así  $\Phi_{muestra}$ . Así, la capacidad calorífica se puede determinar usando la ecuación 10.

$$C_{p,muestra} = \frac{K_\Phi(T) \cdot (\Phi_{muestra} - \Phi_o) \cdot M}{\beta \cdot m_{muestra}} \quad (10)$$

Donde  $\beta$  es la velocidad media de calentamiento, tiene unidades de  $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $M$  es la masa molar de muestra, expresada en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $m_{\text{muestra}}$  es la masa de la muestra empleada en el experimento expresada en g. Midiendo la diferencia de los flujos de energía entre la línea base y la línea de muestra es posible determinar la capacidad calorífica de una sustancia.

Experimentalmente se determinó la capacidad calorífica haciendo uso de un equipo DSC 8000 de la marca Perkin Elmer. Se seleccionó una celda limpia y se colocó en el equipo junto con otra celda cerrada y vacía (referencia), posteriormente se programó el equipo con el siguiente método de trabajo:

- Isoterma inicial a  $15^{\circ}\text{C}$  durante 1 minuto.
- Calentamiento hasta  $75^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- Isoterma durante 1 minuto.

Con el método descrito se obtuvo la llamada línea base; posteriormente se optimizó dicha línea realizando otro experimento utilizando un material de referencia, en este caso zafiro sintético ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) cuya capacidad calorífica es conocida y tiene un valor de  $79.01 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [26].

Una vez corroborado el resultado de la capacidad calorífica del zafiro, se colocaron aproximadamente 10 mg de muestra en la celda correspondiente, se cerró, se colocó en el equipo y se llevó a cabo cada uno de los experimentos bajo el mismo método aplicado a la línea base.

### 3.2 Calorimetría de combustión.

Para la realización de los experimentos de combustión se usó la siguiente metodología, se colocó una muestra de compuesto en el mortero para unificar las partículas, se pesó un aproximado de 0.9 g de compuesto triturado y se comprimió para formar una pastilla. Se midieron aproximadamente de 5 cm de hilo de algodón suficientes para formar una mecha, se midieron 10 cm de hilo de platino

para conectar cada extremo a los electrodos del cabezal de la bomba de combustión.

Se usó un crisol de platino para contener a la muestra, sin embargo antes de usarlo, éste junto con el hilo de platino fueron colocados a llama directa en un mechero Fisher durante 5 minutos con el propósito de eliminar cualquier residuo que pudiera interferir con los resultados del experimento. Después se dejaron enfriar y una vez fríos se pesaron junto con el hilo de algodón y la muestra.

Una vez pesados todos los materiales, se colocaron en el cabezal de la bomba. El crisol con la muestra se colocó en su base y se conectó el hilo de platino a los electrodos, el hilo de algodón se amarró por un extremo al hilo de platino mientras que el otro extremo se puso en contacto con la pastilla de compuesto.

Posteriormente se colocó 1 cm<sup>3</sup> de agua desionizada en el interior de la bomba y se colocó el cabezal, se cerró la bomba, se purgó durante 5 minutos con oxígeno de alta pureza y después se llenó hasta 30 atmosferas de presión.

La bomba se colocó dentro de la cubeta calorimétrica a la cual se le agregaron 2 kg de agua destilada a una temperatura aproximada de 20°C, después la cubeta se colocó dentro de la chaqueta calorimétrica, se puso la tapa y se conectaron los cables del agitador, el termistor y del sistema de ignición. Una vez conectado y funcionando la agitación y el termistor, se comenzaron a registrar los datos de temperatura a través del tiempo, obteniendo un gráfico como el mostrado en la Figura 16.

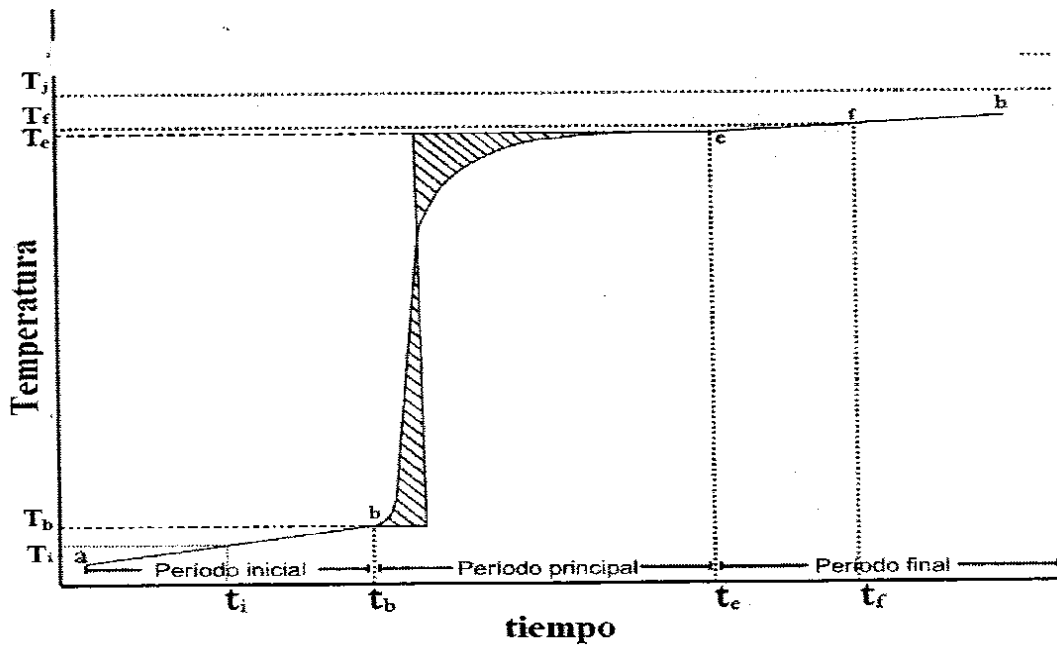


Figura 16. Gráfico característico de un experimento de combustión.

En donde:

$T_i$  y  $t_i$  son la temperatura y tiempo inicial del experimento.

$T_b$  y  $t_b$  son la temperatura y tiempo inicial de la reacción de combustión.

$T_e$  y  $t_e$  son la temperatura y tiempo final de la reacción.

$T_f$  y  $t_f$  son la temperatura y tiempo final del experimento.

$T_j$  es la temperatura de la chaqueta calorimétrica.

El gráfico se divide en tres periodos:

- Periodo inicial: Segmento  $a \rightarrow b$ , está formado por la primera parte del experimento, en este periodo se observa un incremento de temperatura debido al calentamiento de los sistemas de medición y a la agitación, además de la transferencia de calor entre el calorímetro y los alrededores.

- Periodo principal b→c: En este periodo se lleva a cabo la reacción de combustión, razón por la que el incremento de temperatura en el segmento b→c es grande, además de estar involucrados los factores antes mencionados y la descarga eléctrica usada para iniciar la reacción de combustión.
- Periodo final: El incremento de temperatura se debe a los mismos factores que en el periodo inicial, segmento e→h

Los factores involucrados en el incremento de temperatura del periodo principal impiden conocer el incremento de temperatura debido solo a la reacción de combustión por lo que es necesario hacer una corrección de temperatura ( $\Delta T_c$ ), la cual está dada por la ecuación 11:

$$\Delta T_c = T_e - T_b + \Delta T_{\text{corr}} \quad (11)$$

Dónde:

$T_b$  y  $T_e$  son las temperaturas inicial y final del periodo principal del termograma.

$\Delta T_{\text{corr}}$  Corresponde al incremento de temperatura en el periodo principal.

Existen diversos métodos para determinar la temperatura corregida, como el método de Regnault-Pfaundler o el método de extrapolación. En este trabajo el método utilizado fue el de Regnault-Pfaundler [27].

### 3.3 Termogravimetría

Se utilizó el método indirecto de TG para determinar la entalpía de sublimación. Price y Hawkins demostraron que, usando un TG es posible determinar entalpías de cambios de fase (vaporización o sublimación), dicho método se basa en la

aplicación de la ecuación de Langmuir, que relaciona la velocidad de pérdida de masa y la presión de vapor [28] con la ecuación de Clausius-Clapeyron para obtener la ecuación 12:

$$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = B - \frac{\Delta_{\text{vap,sub}}H}{R} \frac{1}{T} \quad (12)$$

Donde:

$\frac{dm}{dt}$  Es la velocidad de pérdida de masa a la temperatura  $T$ .

$\Delta_{\text{vap,sub}}H$  Es la entalpía de sublimación o vaporización.

$R$  Es la constante universal de los gases.

$B$  Es una constante que engloba todas las constantes presentes en las ecuaciones de Langmuir y Clausius-Clapeyron.

La entalpía de vaporización puede ser obtenida graficando  $\ln(dm/dt \cdot T)$  contra  $1/T$  [29].

Para llevar a cabo los experimentos de pérdida de masa en función del tiempo, se utilizó el platillo de platino propio del equipo el cual se colocó en la llama de un mechero Fisher durante 3 minutos para eliminar posibles residuos que contaminaran la muestra e interfirieran con los resultados del experimento. Se dejó enfriar, se colocó en la balanza del equipo y se taró. Después se colocó un aproximado de 10 mg de muestra para cada uno de los experimentos realizados. Se programó el equipo a una velocidad de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta una temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$ . Todos los experimentos fueron realizados bajo un flujo de nitrógeno de  $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

## 4 RESULTADOS.

### 4.1 Calorimetría diferencial de barrido.

Previo a los experimentos de combustión, se determinó la pureza de los compuestos obteniendo una pureza de 99.77% para la 25DMA y de 99.93% para el 24DMA. En el primer caso, fue necesario purificar por medio de sublimación a presión reducida, consiguiendo una mejora en la pureza de 99.92%.

La figura 16 muestra un gráfico característico obtenido durante el análisis de la pureza realizado en el DSC de TA Instruments. A partir del análisis de dicho gráfico se obtuvieron los resultados de pureza, temperatura y entalpía de fusión. La tabla 1 y 2 muestran los resultados obtenidos para cada compuesto, así como el promedio y la desviación estándar.

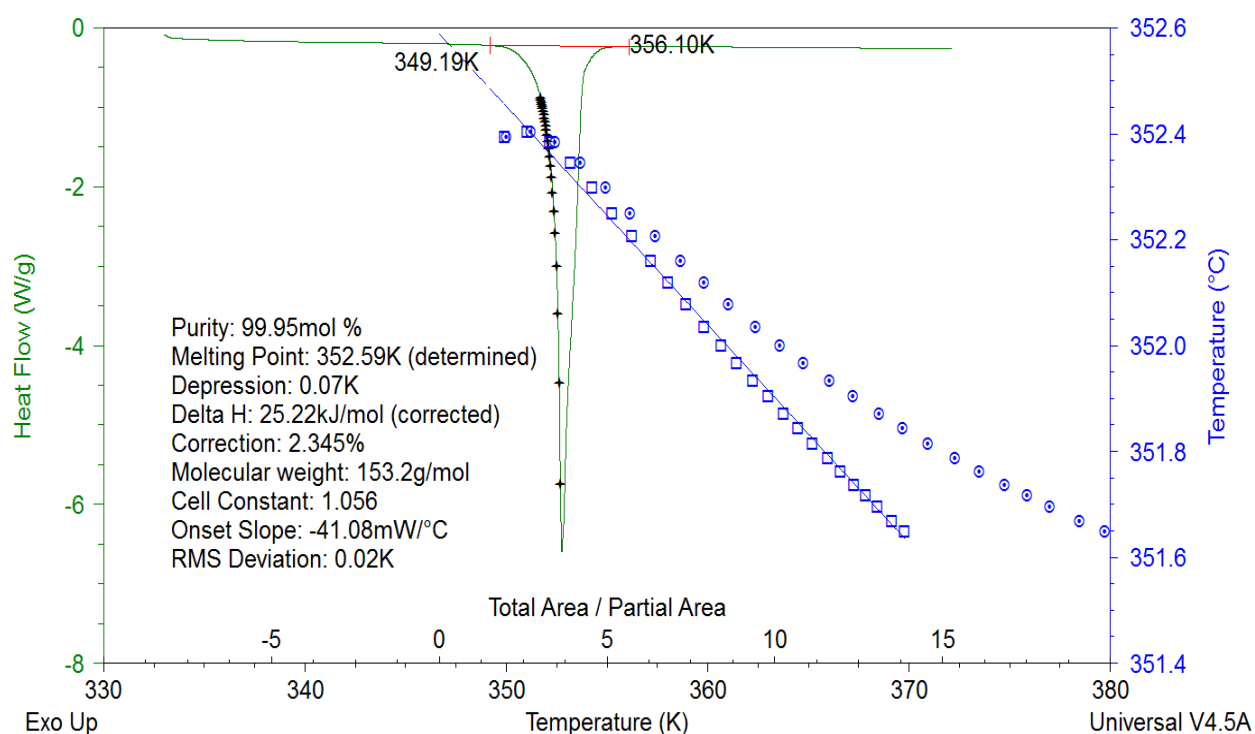


Figura 16. Termograma de fusión característico obtenido por DSC.

Tabla 1. Resultados de pureza (%), temperatura de fusión ( $T_{\text{fus}}$ ) y entalpía de fusión ( $\Delta_{\text{fus}}H$ ) para la 2,5-dimetoxianilina.

Experimento	%	$T_{\text{fus}}$ K	$\Delta_{\text{fus}}H$ KJ · mol <sup>-1</sup>
1	99.90	353.10	26.08
2	99.88	353.22	26.19
3	99.94	352.50	25.63
4	99.95	352.56	25.10
5	99.95	352.59	25.19
	99.92 ± 0.01	352.80 ± 0.13	25.60 ± 0.22

Tabla 2. Resultados de pureza (%), temperatura de fusión ( $T_{\text{fus}}$ ) y entalpía de fusión ( $\Delta_{\text{fus}}H$ ) para la 2,4-dimetoxianilina.

Experimento	%	$T_{\text{fus}}$ K	$\Delta_{\text{fus}}H$ KJ · mol <sup>-1</sup>
1	99.95	307.30	20.93
2	99.96	307.40	20.82
3	99.94	307.30	20.16
4	99.90	307.32	20.89
5	99.91	307.37	21.00
	99.93 ± 0.01	307.34 ± 0.02	20.76 ± 0.14

En la tabla 3 se muestra los resultados obtenidos de capacidad calorífica para el compuesto 25DMA.

Tabla 3. Valores de capacidad calorífica específica a 298.15 K para la 2,5-dimetoxianilina.

Experimento	$C_p$ J · g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
1	1.459
2	1.463
3	1.464
4	1.465
5	1.468
	1.46 ± 0.0015

## 4.2 Calorimetría de combustión.

Los resultados de combustión obtenidos para la 25DMA y 24DMA, se muestran en las tablas 4 y 5, donde  $m$  (compuesto) es la masa del compuesto,  $m$  (algodón) es la masa del algodón,  $m$  (platino) es la masa de platino,  $T_i$  es la temperatura inicial,  $T_f$  es la temperatura final,  $\Delta T_{\text{corr}}$  es la corrección al incremento de temperatura,  $\Delta T_c$  es el incremento de temperatura corregido,  $\epsilon^i(\text{cont.})$  y  $\epsilon^f(\text{cont.})$  es el equivalente del contenido energético del estado inicial y final,  $\Delta_{\text{ing}}U$  es la energía suministrada para la ignición,  $\Delta U(\text{HNO}_3)$  es la energía de formación del ácido nítrico,  $\Delta_{\Sigma}U$  son las correcciones al estado estándar y  $\Delta_c u^\circ$  es la energía de combustión estándar específica del compuesto.

**Tabla 4. Resultados de los experimentos de combustión de la 2,5-dimetoxianilina a T=298.15K y P=0.1 MPa**

	1	2	3	4	5	6
$m$ (compuesto)/g	0.90253	0.90021	0.91361	0.90010	0.89969	0.90128
$m$ (algodón)/g	0.00253	0.00254	0.00254	0.00205	0.00232	0.00193
$m$ (platino)/g	11.49261	11.49056	11.53186	11.48774	11.52891	11.51690
$T_i$ /K	295.3413	295.3632	295.3004	295.3832	295.3387	295.3386
$T_f$ /K	298.1375	298.1496	298.1318	298.1631	298.1264	298.1257
$\Delta T_{\text{corr}}/K$	0.0382	0.0365	0.0400	0.0332	0.0388	0.0365
$\Delta T_c /K$	2.7580	2.7499	2.7914	2.7467	2.7489	2.7506
$\varepsilon^i(\text{cont.})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172
$\varepsilon^f(\text{cont.})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0189	0.0188	0.0189	0.0188	0.0189	0.0188
$(-\Delta_{\text{IBP}}U) /kJ$	27.9422	27.8597	28.2809	27.8266	27.8505	27.8676
$\Delta U(\text{HNO}_3)/kJ$	0.0684	0.0636	0.0659	0.0392	0.0684	0.0436
$\Delta_{\text{ing}}U /kJ$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U/kJ$	0.0141	0.0141	0.0143	0.0142	0.0141	0.0142
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (Algodón)/kJ	0.0429	0.0431	0.0431	0.0348	0.0393	0.0327
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g <sup>-1</sup>	30.8209	30.8138	30.8202	30.817	30.8203	30.8196
	$\langle -\Delta_c u^\circ(298.15K)/kJ \cdot g^{-1} \rangle = 30.8186 \pm 0.0011$					

**Tabla 5. Resultados de los experimentos de combustión de la 2,4-dimetoxianilina a T=298.15K y P=0.1 MPa**

	1	2	3	4	5	6
$m$ (compuesto)/g	0.65982	0.66603	0.66575	0.66381	0.6651	0.66505
$m$ (parafina)/g	0.15305	0.15134	0.15023	0.15040	0.15435	0.15494
$m$ (algodón)/g	0.00240	0.00177	0.00274	0.00204	0.00140	0.00168
$m$ (platino)/g	11.48838	11.49476	11.4909	11.49254	11.49979	11.499
$T_i$ /K	295.3201	295.3196	295.3290	295.3216	295.3142	295.3132
$T_f$ /K	298.1370	298.1519	298.1598	298.1431	298.1567	298.1537
$\Delta T_{\text{corr}}$ /K	0.0373	0.0422	0.0456	0.0423	0.0422	0.0377
$\Delta T_c$ /K	2.7796	2.7901	2.7852	2.7792	2.8003	2.8028
$\epsilon^i$ (cont.)/kJ·K <sup>-1</sup>	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170
$\epsilon^f$ (cont.)/kJ·K <sup>-1</sup>	0.0189	0.0189	0.0189	0.0189	0.0189	0.0189
$(-\Delta_{\text{BP}}U)$ /kJ	28.1605	28.2665	28.2167	28.1564	28.3697	28.395
$\Delta U(\text{HNO}_3)$ /kJ	0.0581	0.0535	0.0538	0.0568	0.057	0.0547
$\Delta_{\text{ing}}U$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U$ /kJ	0.0122	0.0123	0.0123	0.0122	0.0123	0.0123
$(-m\Delta_c u)$ (parafina)/kJ	7.0767	6.9975	6.9462	6.9540	7.1369	7.1642
$(-m\Delta_c u)$ (Algodón)/kJ	0.0407	0.0300	0.0464	0.0346	0.0237	0.0285
$(-\Delta_c u)$ (compuesto)/kJ·g <sup>-1</sup>	31.7856	31.7901	31.7807	31.7844	31.7844	31.7800
$\langle -\Delta_c u(298.15\text{K})/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle = 31.7842 \pm 0.0015$						

Una vez obtenida la energía de combustión estándar se deriva la energía de combustión molar estándar haciendo uso de la ecuación 13

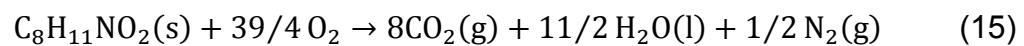
$$\Delta_c U^\circ = \Delta_c u^\circ \cdot M \quad (13)$$

Donde  $\Delta_c U^\circ$  es la energía de combustión molar estándar,  $\Delta_c u^\circ$  es la energía de combustión estándar específica y  $M$  es la masa molar del compuesto.

Después haciendo uso de la ecuación 14 se obtiene la entalpía de combustión molar estándar ( $\Delta_c H^\circ$ ).

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta n RT \quad (14)$$

Donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura de referencia de 298.15 K y  $\Delta n$  es la variación de los coeficientes estequiométricos de las especies gaseosas involucradas en la reacción de combustión idealizada (ecuación 15).



Para obtener  $\Delta n$  se hace uso de la ecuación 16.

$$\Delta n = \sum \nu_i (\text{productos en fase gaseosa}) - \sum \nu_j (\text{reactivos en fase gaseosa}) \quad (16)$$

Donde  $\nu_i$  y  $\nu_j$  son los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos en fase gaseosa.

Una vez determinada la entalpía de combustión molar estándar, se derivó la entalpía de formación estándar haciendo uso de la ley de Hess y de la reacción de combustión idealizada, como lo muestra la ecuación 17.

$$\Delta_f H[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2(\text{s})] = 8\Delta_f H[\text{CO}_2(\text{g})] + 11/2 \Delta_f H[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2(\text{s})] \quad (17)$$

Donde las entalpías de formación molar estándar del agua y dióxido de carbono son conocidas [30] siendo  $\Delta_f H[\text{CO}_2(\text{g})] = -393.51 \pm 0.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $\Delta_f H[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285.83 \pm 0.042 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Los resultados de la energía de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y la entalpía de formación molar estándar se muestran en la tabla 6.

**Tabla 6.** Energía de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar en fase sólida de 25DMA y 24DMA a  $T = 298.15 \text{ K}$  y  $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ .

	$\frac{-\Delta_c U^\circ(\text{s})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_c H^\circ(\text{s})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_f H^\circ(\text{s})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
25DMA	$4720.75 \pm 0.65$	$4723.84 \pm 0.65$	$-3.70 \pm 1.25$
24DMA	$4868.70 \pm 0.74$	$4871.29 \pm 0.74$	$-151.61 \pm 1.30$

### 4.3 Análisis termogravimétrico.

La Figura 17 es una gráfica característica obtenida a partir del análisis termogravimétrico realizado a la 25DMA. En ella se observa claramente la pérdida de masa conforme aumenta la temperatura, la cual está representada por el decaimiento de la línea inicial.

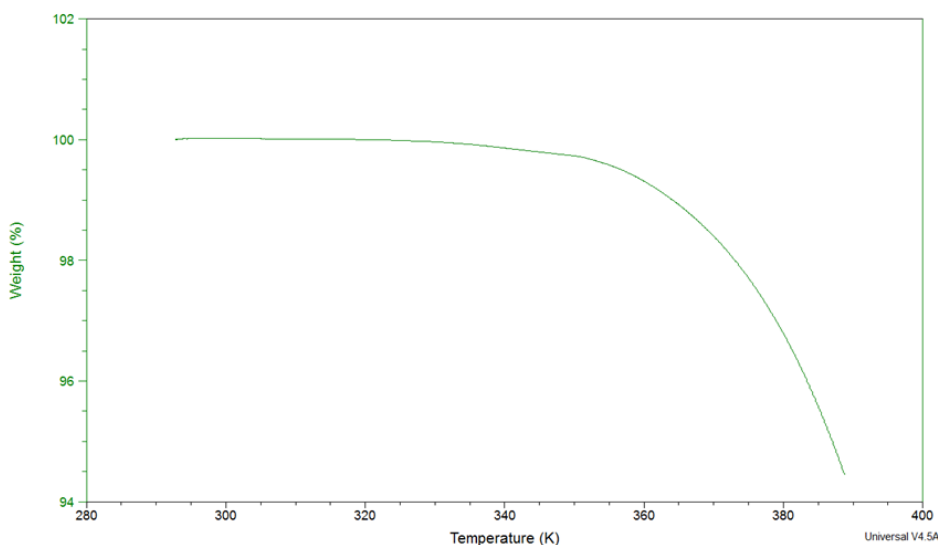


Figura 17. Gráfico obtenido durante el análisis del compuesto 2,5-dimetoxianilina, haciendo uso de un TGA.

Los resultados obtenidos de cada uno de los experimentos realizados por termogravimetría se muestran en la tabla 7, en ella se muestran la velocidad de pérdida de masa para cada valor de temperatura, el inverso de la temperatura y el logaritmo natural de la velocidad de pérdida de masa por la temperatura. También se muestra la ecuación de ajuste para cada serie de datos. A partir de dicha ecuación se obtiene el valor de la pendiente, la cual se ocupa para calcular la entalpía de cambio de fase a la temperatura media experimental. También se muestra el intercepto y el coeficiente de correlación para cada ajuste.

**Tabla 7.** Valores obtenidos por termogravimetría y entalpía de vaporización de la 2,5-dimetoxianilina a  $T_{\text{vap}} = 374.0 \text{ K}$

$T/\text{K}$	$\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9 / (\text{kg} \cdot \text{s}^{-1})$	$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3 / \text{K}^{-1}$	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
<b>Serie 1</b>			
364	2048.841	2.747	-7.201
366	2324.629	2.732	-7.069
368	2626.740	2.717	-6.942
370	2962.312	2.703	-6.816
372	3347.105	2.688	-6.689
374	3747.356	2.674	-6.570
376	4201.733	2.660	-6.450
378	4703.969	2.646	-6.332
380	5240.325	2.632	-6.219
382	5839.521	2.618	-6.105
384	6489.728	2.604	-5.995
<b>Serie 1:</b> $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 15.96284 - 8.42890/T$ ; $r^2=0.99986$ $\Delta_{\text{vap}}H_m(374.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 70.1 \pm 0.3$			
<b>Serie 2:</b> $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 15.99690 - 8.45858/T$ ; $r^2=0.99983$ $\Delta_{\text{vap}}H_m(374.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 70.3 \pm 0.3$			
<b>Serie 3:</b> $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 15.94540 - 8.44780/T$ ; $r^2=0.99981$ $\Delta_{\text{vap}}H_m(374.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 70.2 \pm 0.3$			
<b>Serie 4:</b> $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 16.03286 - 8.43693/T$ ; $r^2=0.99974$ $\Delta_{\text{vap}}H_m(374.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 70.1 \pm 0.4$			
<b>Serie 5:</b> $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 16.10927 - 8.46773/T$ ; $r^2=0.99914$ $\Delta_{\text{vap}}H_m(374.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 70.4 \pm 0.7$			
<b><math>\langle \Delta_{\text{vap}}H(374.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 70.2 \pm 0.2</math></b>			

Debido a que el compuesto 25DMA es un compuesto sólido y no fue posible sublimarlo directamente en el TGA, primero se realizó la vaporización experimental del compuesto y posteriormente se hicieron las correcciones recomendadas en la literatura [31] para obtener la entalpía de sublimación a la temperatura de referencia de 298.15 K. En la tabla 8 se muestran los valores utilizados, determinados experimentalmente, para la obtención de la entalpía de sublimación a 298.15 K.

**Tabla 8** Datos necesarios para calcular la entalpía de sublimación de la 2,5-dimetoxianilina a  $T = 298.15$  K.

$\frac{T_{\text{intervalo}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(T_{\text{vap}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{T_{\text{vap}}}{\text{K}}$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
364.0 -384.0	$25.6 \pm 0.1$	$70.2 \pm 0.2$	374.0	352.8	$71.6 \pm 0.6$	$97.2 \pm 0.6$

Las ecuaciones 18, 19 y 20 propuestas por Chickos [31], muestran el procedimiento para la obtención de la entalpía de sublimación a la temperatura de 298.15K ( $\Delta_{\text{sub}}H(298.15\text{K})$ ).

$$\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{fus}}) = \Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{vap}}) - [-0.0642(T_{\text{vap}} - T_{\text{fus}})] \quad (18)$$

$$\Delta_{\text{sub}}H(T_{\text{fus}}) = \Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}}) + \Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{fus}}) \quad (19)$$

$$\Delta_{\text{sub}}H(298.15\text{K}) = \Delta_{\text{sub}}H(T_{\text{fus}}) - [-0.032(T_{\text{fus}} - 298.15\text{K})] \quad (20)$$

Una vez obtenida la entalpía de sublimación y la entalpía de formación en fase sólida, ambos a 298.15 K, fue posible calcular la entalpía de formación de la 25 DMA en fase gaseosa haciendo uso de la ecuación 21.

$$\Delta_f H^{\circ}(g)(298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^{\circ}(s)(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(298.15\text{K}). \quad (21)$$

Obteniendo un valor de:  $\Delta_f H(g) = 102.60 \pm 1.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con los resultados obtenidos hasta el momento es posible hacer una comparación del resultado de la entalpía de formación en fase gaseosa entre la 2,5-dimetoxianilina, determinado en el presente trabajo, y la 2-metoxianilina reportado en la literatura [32]. Como se puede ver en la Figura 18, en estado gaseoso, donde las interacciones intermoleculares son nulas, la inserción de un grupo metoxi sobre la 2-metoxianilina requiere de  $82.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Es importante mencionar que para llevar a cabo un análisis completo sobre la inserción de grupos funcionales (en este caso el metoxi) o fragmentos en una estructura química es necesario contar con la información de otros compuestos con las mismas características, para concluir con certeza sobre la energía involucrada.

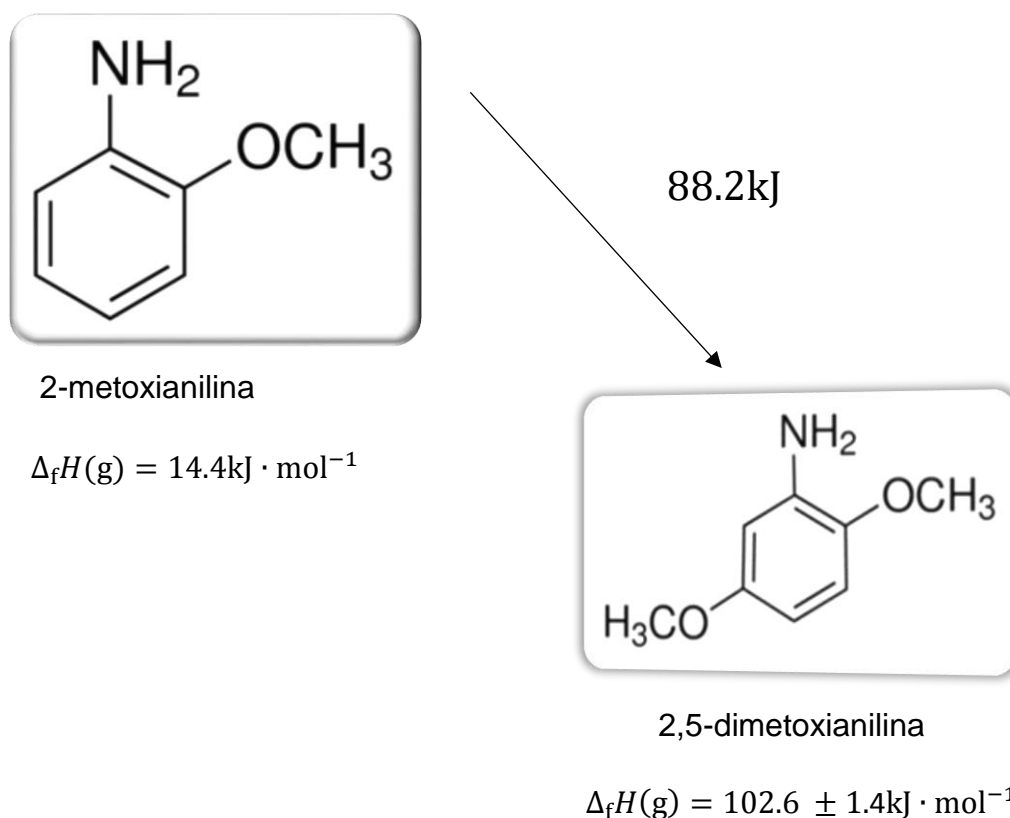


Figura 18. Comparación energética de la inserción de un grupo metoxi en la 2-metoxianilina para producir la 2,5-dimetoxianilina.

## 6 CONCLUSIÓN.

En este trabajo se determinaron experimentalmente algunas propiedades termoquímicas de los compuestos 2,4-dimetoxianilina y 2,5-dimetoxianilina, tales como entalpías de fusión, pureza, capacidades caloríficas, energía de combustión, y entalpía de cambio de fase. A partir de ellas se derivaron algunas otras como la entalpía de formación en fase condensada y en fase gaseosa.

Cabe mencionar que no fue posible determinar la entalpía de cambio de fase para 2,4-dimetoxianilina, por lo que el análisis de resultados se hizo con la información disponible.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo poseen buena reproducibilidad y baja incertidumbre, lo que permitirá su publicación en un futuro próximo.

Adicionalmente, en el grupo de Termoquímica Molecular de la BUAP se trabaja actualmente en el establecimiento de las condiciones experimentales y la metodología para obtener los valores que no han sido obtenidos hasta el momento.

## 7 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] W. Thomson (later Kelvin), *Transac.* 16 (1849) 541-574.
- [2] All Greek spellings and etymologies are drawn from the *Oxford English Dictionary*, 2nd edition, 1989.
- [3] T. Brown, cols., *Química la ciencia central*. Pearson educación: México. (2009) 165-166
- [4] T. Engel, P. Reid. *Química Física*. Pearson educación: Madrid, España. (2006) 63.
- [5] T. Kahl, K. Schröder, F.R. Lawrence, W.J. Marshall, H. Höke, R. Jäckh. *Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann*,. John Wiley & Sons: 2007
- [6] <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/2485> (2019, Octubre 12)
- [7] <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=79> (2019, Octubre 12)
- [8] C. Jeff, B.A. Michaelson. *Endeavour*, 17(1993)121-126
- [9] G. Zotti, N. Comisso, G. D'Aprano, y M. Leclerc. *Adv. Mater.*, 4(1992)749-752.
- [10] V. Patil, S.R. Sainkar, P.P. Patil. *Synthetic Metals*, 140(2004)57-63.
- [11] P. Mungkalodom, N. Paradee, A. Sirivat, P. Hormnirun. *Materials Research*. 18(2015).
- [12] *Manual DSC Q series Getting Started Guide*
- [13] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H. J. Flammershem, *Diferential Scanning Calorimetry*, Springer: Germany, (2003).
- [14] A. Creus. *Instrumentación Industrial*. Alfaomega: México, (2010).
- [15] *Manual de especificaciones equipos de análisis térmico TA instrumets*.
- [16] *Frequently Asked Questions Perkin Elmer*.

- [17] P.J. Haines, (Ed). Principles of thermal analysis and calorimetry. The Royal Society of Chemistry: England (2002)
- [18] P. Flowers, K. Theopold, R. Langley, W. Robinson, Chemistry, OpenStax: Houston, United States of America. (2017)
- [19] J. Partington, A History of Chemistry. MacMillan & Co: Londres. (1962)
- [20] <https://www.parrinst.com/products/sample-preparation/oxygen-combustion-bombs/oxygen-combustion-bomb-model-1108/> (2019, Octubre 16).
- [21] K.R Rajisha, B. Deepa, L.A. Pothan, S. Thomas. Woodhead Publishing Series in composites science and engineering. (2011)241-274
- [22] Thermogravimetric Analysis – TGA Method, Technique, Applications Netzsch.
- [23] Manual TA instruments thermogravimetric analyzers.
- [24] M.E. Brown. *Journal of Chemical Education*. 56(1979) 310.
- [25] I.N: Levine. Fisicoquímica. McGraw Hill: Madrid, España. (2004) 50.
- [26] R. Sabbah, An Xu-Wu, J. S.Chikos, M. L. Planas, M. V. Roux, L. A. Torres, *Thermochim. Acta* 331(1999),93.
- [27] I. Wadso,. *Science Tools*, 13(1966) 33-39.
- [28] J.M. Ledo, H. Flores, J.M. Hernández, F. Ramos, E.A. Camarillo, J.M. Solano. *J.Chem. Thermodynamics*. 116 (2018)176-184.
- [29] F. Ramos, H. Flores, J.M. Hernández, J. Sandoval, E.A. Camarillo. *J. Phys. Chem*. 122 (2018) 239-248.
- [30] The NBS tables of chemical thermodynamic properties, *J.Phys. Chem. Ref.Data* 11, suppl. 2 (1982).
- [31] J.S. Chickos, S. Hosseini, D.G. Hesse, J.F. Liebman, *struct. Chem*. 4 (1993), 271.

[32] I. Contineanu, T. Ionescu, D. I. Marchidan, *Rev. Roum. Chim.*, 37(1992), 1111-1116.